



Valorisation de bio-ressources par catalyse au ruthénium

Johan Bidange

► To cite this version:

Johan Bidange. Valorisation de bio-ressources par catalyse au ruthénium. Catalyse. Université de Rennes, 2013. Français. NNT : 2013REN1S181 . tel-01184924

HAL Id: tel-01184924
<https://theses.hal.science/tel-01184924>

Submitted on 18 Aug 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Chimie

Ecole doctorale Sciences de la Matière

présentée par

Johan Bidange

Préparée à l'unité de recherche UMR 6226
Sciences Chimiques de Rennes
UFR SPM Sciences et Propriétés de la Matière

**Valorisation de bio-
ressources par
catalyse au
ruthénium**

**Thèse soutenue à Rennes
le 03 Décembre 2013**

devant le jury composé de :

François JÉRÔME

Directeur de Recherche CNRS, Université de
Poitiers / *rapporteur*

Régis GAUVIN

Chargé de Recherche CNRS, ENSCL Lille /
rapporteur

Jean-Luc COUTURIER

Ingénieur de Recherche, Arkema France /
examineur

Jean François CARPENTIER

Professeur, Université de Rennes 1 / *examineur*

Christophe DARCEL

Professeur, Université de Rennes 1 / *examineur*

Christian BRUNEAU

Ingénieur de Recherche CNRS, Rennes / *directeur
de thèse*

Remerciements

Avant toute chose, je voudrais remercier le Dr. Christian Bruneau, mon directeur de thèse, pour m'avoir proposé de réaliser ce doctorat au sein d'un projet comme EuroBioRef, dans les meilleures conditions, au sein du laboratoire qu'il dirige. Durant toute la durée de cette thèse, il a été d'une patience et d'une écoute constantes avec cette qualité remarquable de proposer plutôt que d'imposer.

Je remercie le Dr. Cédric Fischmeister qui a mené, au quotidien, la direction de cette thèse avec l'affabilité, le professionnalisme et l'érudition que tout le monde lui connaît. Tout le long de ce doctorat, il a su mettre les mots, les réponses ou encore les questions sur chaque élément ou chaque manquement que pouvaient révéler mes travaux. J'ai particulièrement apprécié de faire partie du «groupe» Fischmeister pour toutes ces choses et celles qui viendront quand, confronté à un problème, j'essaierais de me dire : « Qu'aurait fait Cédric à ma place ? », les sifflements en moins !

Lors mon stage de Licence 3, j'ai fait la connaissance du Prof. Dixneuf, j'ai appris alors que le «Labo 19» n'était pas le numéro qui était inscrit sur la porte mais le nom du directeur du laboratoire. Je lui dois la réalisation de mon stage de Master 1, celui qui a scellé ma volonté de faire de la recherche comme métier, au Canada à l'Université de McGill, chez le Prof. Chao-Jun Li, à qui je transmets, également, mes remerciements. Aussi, le Prof. Dixneuf a été d'un soutien sans faille pendant mon année de Master 2 international et s'enquiert toujours de l'avancement de ma «carrière» en me conseillant pour un futur post-doctorat, je lui en suis très reconnaissant et le remercie, humblement.

J'ai connu le Prof. Christophe Darcel lors de sa nomination en tant que Professeur à l'université de Rennes 1 pendant qu'il dispensait les cours de chimie organométallique. Il est l'une des figures du Parcours Chimie de la faculté et j'ai eu ce même plaisir, délicieux, de le revoir chaque année en cours, puis au sein du laboratoire où j'ai effectué mon Master 2 international, sans oublier mes 3 années de doctorat en catalyse. Le retrouver comme Président de mon jury de thèse devait être certainement le couronnement de toute cette épopée, je l'en remercie pour tout cela et pour tout le reste.

Je ne saurais oublier de remercier les membres de mon jury de thèse que je n'ai pas encore cités. En premier lieu, les deux rapporteurs, le Dr. François Jérôme ainsi que le Dr. Régis Gauvin à qui j'ai

déjà exprimé mes remerciements, par écrit. Le Dr. Jean-Luc Couturier, sans oublier le Dr. Jean-Luc Dubois, les partenaires industriels de chez Arkema qui ont travaillé de concert sur le projet EuroBioRef avec le CNRS-Rennes. Le Prof. Carpentier pour avoir accepté d'examiner mes travaux, par le biais de mon manuscrit, malgré toutes les tâches qui l'occupent par ailleurs.

Je tiens à remercier le Dr. Xiaowei Miao pour m'avoir encadré pendant mon stage de Master 2 et pour m'avoir initié à la chimie des huiles, corps gras et autres renouvelables. Son travail m'a été plus que précieux pendant ce doctorat.

Le Dr. Olivier Baslé est cette personne qui m'a amené à apprivoiser le métier de chercheur en chimie et à le considérer avec mon propre regard et ma propre sensibilité. Je ne saurais dire dans quelle proportion ce déclic a été naturel ou provoqué par son truchement mais, une chose est sûre, il y a eu un avant et un après, au moment de cette rencontre. Merci Olivier !

Faire un doctorat, c'est se retrouver pendant plusieurs années avec des gens que l'on n'a pas forcément choisis et avec qui l'on passe bien plus de temps qu'avec nos proches.

Je pense bien naturellement au Dr. Antoine Dupé, le plus suédois des Français, le spécialiste de tous les sports et des musiques actuelles, me permettant de ne pas passer pour un austère personnage en société par l'apport constant, de proche en proche, à ma culture plutôt axée sur le vieux rock et la musique classique.

Le Dr. Saurabh Shahane, sosie officiel de Sébastien Folin, est un exemple à suivre d'un point de vue scientifique et intégration dans une culture étrangère. J'ai été ravi de son invitation à son mariage, en Inde, que je me suis fait un plaisir d'honorer.

Les thèses en co-tutelle ont cela de bien qu'elles vous permettent de rencontrer des gens que vous n'auriez, sans doute, pas rencontrés autrement. Hallouma Bilel est à la première place de ces gens là et je la remercie pour tout le temps que je lui ai volé avec mes pensées et mes aventures parfois hautes en couleur que je tenais à partager.

Hubert Klein qui est venu nous rejoindre, en cours de route, dans le bureau. Il a eu cette particularité de me faire quitter mes habitudes d'aïkidoka pour le judo, le temps d'une saison, avec un succès à la clé. Je ne peux que lui souhaiter bonne chance pour la suite.

Je remercie aussi Shilin Huang, Nancy Boblett Dominguez, Yanan Miao, Aude Francannet, pour tout ce bon temps passé dans le laboratoire.

Le doctorat étant une sorte d'aventure contemporaine, je tiens à remercier et saluer tout ceux qui m'ont précédé et ceux qui me suivront que je n'ai pas encore cités et, qui ont joué un rôle, de près ou de loin, dans cette aventure :

Dr. Henri Doucet, Dr. Mathieu Achard, Dr. Jean-Baptiste Sortais, Dr. Sylvie Dérien, les permanents de la catalyse.

Dr. Hélène Kieffer, Dr. Chen Lu, Dr. Percia Béatrice Arockiam, Dr. David Roy, Dr. Yves-Marie Hervault, Dr. Charles Bheeter Beromeo, Dr. Zeyneb Sahli, Dr. Li Bin, pour le groupe des docteurs d'ici ou d'ailleurs.

Hoquan, Liqin, Keydong, Linus, Jianxia, Fan, Hanyu, j'en oublie, pour le groupe des futurs docteurs.

Ceux, il ne faut pas les oublier, qui ont fait des boulettes, de grosses bourdes, qui ne disent pas bonjour dans les couloirs, parce que ça permet de bien rigoler en se racontant leurs histoires (nos propres histoires quelques fois, il faut bien l'avouer !) ou de parfaire ma technique d'engueulade cinglante, un de mes violons d'Ingres.

Les amies et les amis pour m'avoir, encore une fois, laissé parler et avoir répondu à toutes mes questions malgré ma forte propension à couper la parole pour en poser encore d'autres.

Mes parents, évidemment.

Ces travaux de thèse ont été financés

dans le cadre de l'organisation EuroBioRef

par le 7ème programme cadre de l'Union Européenne (FP7/2007-2013)

avec l'agrément financier n°241718



Abréviations

CM : cross-metathesis (métathèse croisée)

ROM : ring opening metathesis (ouverture de cycle par métathèse)

RCM : ring closing metathesis (fermeture de cycle par métathèse)

ARCM : asymmetric ring closing metathesis (fermeture asymétrique de cycle par métathèse)

ADMET : Acyclic diene metathesis (métathèse de diènes acycliques)

DMC : dimethyl carbonate (carbonate de diméthyle)

DEC : diethyl carbonate (carbonate de diéthyle)

DCM : dichlorométhane

THF : tetrahydrofurane

CPG/GC : chromatographie phase gazeuse/gas chromatography

TON : turnover number

Me : méthyle

Et : éthyle

Ac: acétyle

Ph : phényle

Ar : aryle

Cy : cyclohexyle

Pr : propyle

iPr : isopropyle

Bu : butyle

tBu : tert-butyle

Bn : benzyle

Cp : cyclopentadiényle

Mes : mésityle

Ts: Tosyle

Boc : Tert-butyloxycarbonyl

NHC : *N*-heterocyclic carbene (carbène *N*-hétérocyclique)

NSHC : *N,S*-heterocyclic carbene (carbène *N,S*-hétérocyclique)

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GENERALE	13
CHAPITRE 1 : CLEAVAGE OF INTERNAL OLEFINS BY CROSS-METATHESIS WITH SIMPLE ALKENES	19
I. Introduction	21
II. Ethenolysis applied to renewable resources	25
A. Homogeneous catalysis	25
1. Tungsten catalysts	25
2. Ruthenium catalysts	27
3. Molybdenum catalysts	37
B. Heterogeneous catalysis	38
III. Ethenolysis applied to other chemicals	40
A. Homogeneous catalysis	40
1. Molybdenum catalysts	40
2. Tungsten catalyst	41
3. Ruthenium catalysts	41
B. Heterogeneous catalysis	48
IV. Alkenolysis applied to renewable resources	49
A. Tungsten catalyst	49
B. Ruthenium catalysts	49
V. Alkenolysis applied to other chemicals	55
VI. Mechanistical studies	57
VII. Conclusion	64
CHAPITRE 2 : METATHESE DE DERIVES D'ACIDES GRAS	65
I. Introduction	67
II. Résultats et discussion	71
A. Introduction	71
B. Métathèse croisée du 10-undécénitrile avec l'acrylonitrile	73
1. Travaux préliminaires	73
2. Addition « en une fois » du catalyseur	77
3. Addition lente du catalyseur	79
C. Métathèse croisée de l'oléonitrile avec l'acrylonitrile	87
D. Métathèse croisée de l'oléonitrile avec l'acrylate de méthyle	94
E. Métathèse croisée de l'oléate de méthyle avec l'acrylonitrile	99
F. Métathèse croisée de l'oléate de méthyle avec l'acrylate de méthyle	102
G. Ethénolyse de l'oléonitrile	105
H. Clivage de l'oléonitrile par des oléfines courtes	122
1. Tétraméthyléthylène	122
2. 2-méthyl-2-butène	124

3. <i>Cis</i> 2-butène	129
III. Conclusion	130
IV. Partie expérimentale	131
A. Général	131
B. Synthèse de précurseur	132
C. Synthèse des dérivés gras par métathèse croisée	133
 CHAPITRE 3 : PURIFICATION DE MATIERES PREMIERES RENOUVELABLES POUR DES APPLICATIONS EN METATHESE CROISEE	 143
I. Introduction	145
II. Résultats et discussion	152
A. Introduction	152
B. Undécénoate de méthyle	155
C. Oléate de méthyle	157
D. Ricinoléate de méthyle	159
E. Oléonitrile	161
III. Conclusion	165
IV. Partie expérimentale	166
A. Appareillage et matériel	166
B. Purification	167
C. Réactions chimiques	168
D. Dosage des peroxydes	169
 CHAPITRE 4 : NOUVELLE ALTERNATIVE DE SYNTHÈSE D'UN COMPLEXE DU RUTHENIUM DE PREMIERE GENERATION A LIGAND INDENYLIDENE CHELATANT ET TENTATIVES DE SYNTHÈSE DE LA SECONDE GENERATION	 171
I. Introduction	173
II. Résultats et discussion	180
A. Nouvelle voie de synthèse alternative du catalyseur Anzhelika	180
1. Introduction	180
2. Nouvelle stratégie de synthèse	181
B. Synthèse de la seconde génération du catalyseur Anzhelika	185
1. Introduction et travaux préliminaires	185
2. Utilisation de carbènes <i>N,S</i> hétérocycliques	189
3. Utilisation de précurseur contenant un carbène <i>N</i> -hétérocyclique	192
III. Conclusion	194
IV. Partie expérimentale	195
A. Général	195
B. Synthèse de ligands	195
C. Synthèse de complexes organométalliques	196
 CONCLUSION GÉNÉRALE	 201

Introduction générale

Depuis la révolution industrielle, les ressources fossiles comme le charbon, le pétrole et le gaz naturel sont devenues les matières premières pour la production d'énergie et de produits chimiques utilisés par les industries. La fin programmée des réserves de pétrole et de gaz naturel ainsi que les récentes augmentations de prix posent l'inévitable question sur les alternatives à apporter quant aux futures matières premières pour la production d'énergie et de produits chimiques.

Dans ce contexte, l'utilisation des ressources renouvelables issues de la biomasse offre une solution de choix, en parfaite adéquation avec les principes de la chimie verte,¹ pour l'industrie chimique (Figure 1).²

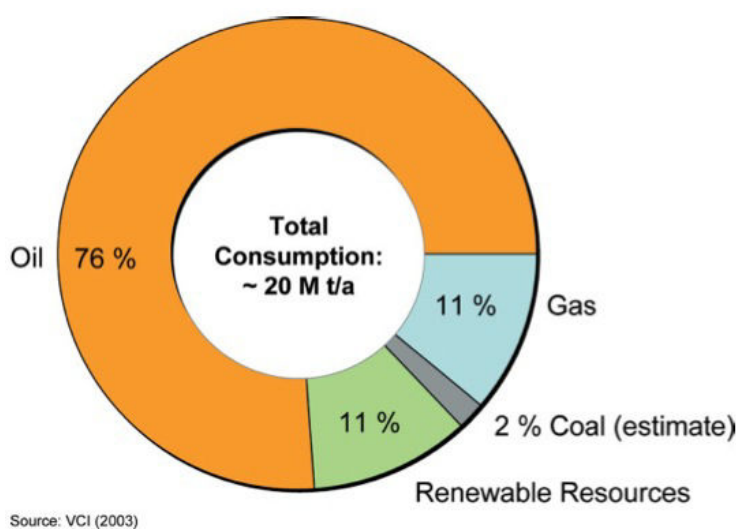


Figure 1 - Utilisation des matières premières en industrie (Allemagne)

¹ a) P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 686

² a) R. Diercks, J.-D. Arndt, S. Freyer, R. Geier, O. Machhammer, J. Schwartz, M. Volland, *Chem. Eng. Technol.* **2008**, 31, 631. b) A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2411. c) P. Gallezot, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 1538. d) U. Biermann, U. Bornscheuer, M. A. R. Meier, J. Metzger, H. J. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 3854

Des scénarii prévoient, en conséquence, la stagnation de l'utilisation du pétrole brut et la recrudescence de l'utilisation des matières premières renouvelables (Figure 2).

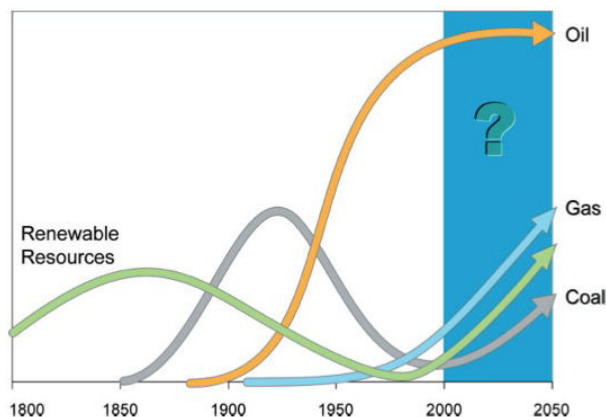


Figure 2 - Prédiction et interrogation quant à l'évolution de l'utilisation des matières premières dans les industries chimiques

Le développement et l'implantation de bioraffineries qui intègrent la transformation de la biomasse pour la production de biocarburants³ et de produits de base pour l'industrie chimique revêt un rôle capital pour une future économie basée sur l'utilisation des ressources naturelles renouvelables.

La grande majorité des bio-raffineries conventionnelles s'intéressent seulement à un seul type de biomasse et produisent, pour l'essentiel, du biodiesel et du bioéthanol. Le projet EuroBioRef⁴ a pour but de développer une nouvelle génération de bio-raffineries qui intégreront une variété bien plus importantes de matières premières provenant de la biomasse pour produire une plus importante variété de produits tout en minimisant les coûts de production et les déchets (Figure 3). La philosophie de ce projet est d'intégrer toute la chaîne de production : «des champs aux produits commerciaux».

³ a) D. Casanave, J.-L. Duplan, E. Freund, *Pure Appl. Chem.* **2007**, 79, 2071. b) D. Martin Alonso, J. Q. Bond, J. A. Dumesic, *Green Chem.* **2010**, 12, 1493. c) C. Perego, M. Ricci, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, 2, 1776

⁴ EuroBioRef project - <http://www.eurobioref.org>

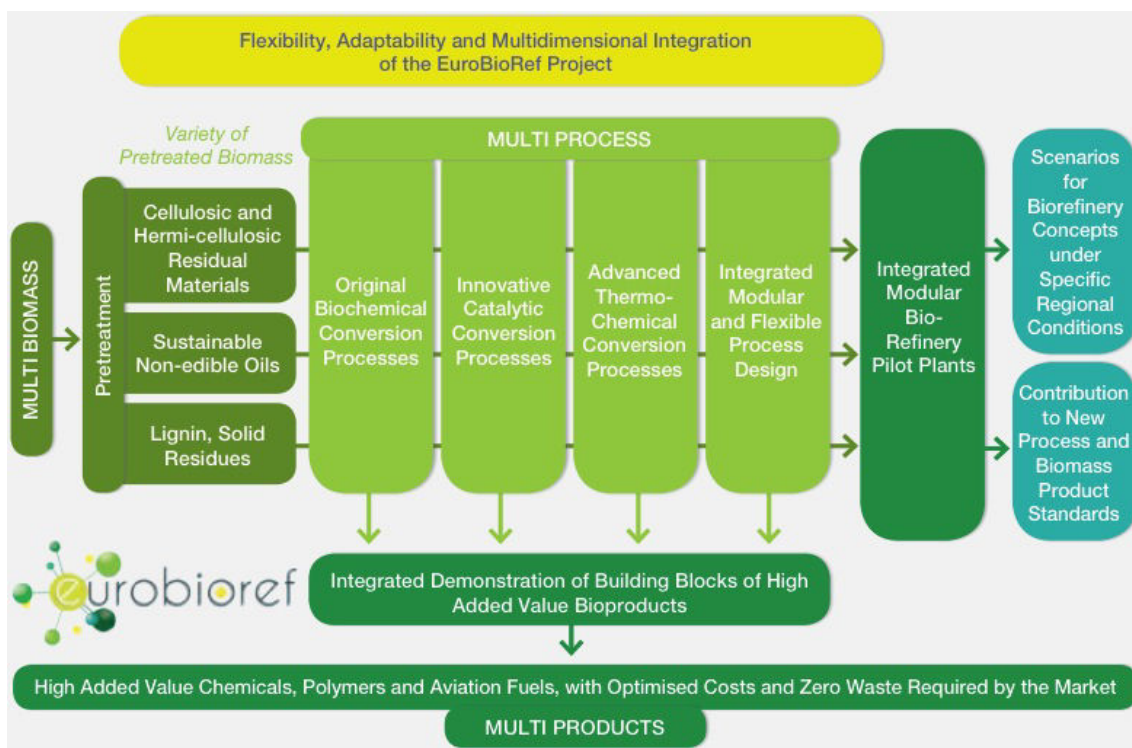


Figure 3 - Concept de la bio-raffinerie selon EuroBioRef

Une des axes qui constitue ce projet est l'utilisation d'huiles extraites des plantes et d'utiliser la catalyse, ici la métathèse des oléfines,⁵ pour les transformer prioritairement en additifs pour le kérosène mais aussi en monomères pour l'industrie des polymères. C'est l'objectif qui a guidé cette thèse.

Le premier chapitre est un travail bibliographique ayant pour but de recenser les travaux publiés sur la coupure d'oléfines internes par des oléfines courtes non fonctionnalisées. Ces réactions sont d'un intérêt majeur, les partenaires de métathèse étant des oléfines courtes et simples, ils offrent un bas coût, une grande disponibilité et peuvent être appliqués à un large éventail de réactions.

La métathèse croisée de dérivés d'acide gras est un procédé permettant de préparer des matières premières renouvelables pour l'industrie chimique ou bien encore des composés dits de niche à

⁵ a) K. J. Ivin, J. C. Mol. *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*; Academic Press: San Diego, CA, 1997. b) R. H. Grubbs, *Handbook of olefin metathesis*, Wiley VCH, Weinheim, **2003**, vol. 1-3

forte valeur ajoutée. Les réactions de métathèse croisée avec de l'oléonitrile visant la production de nitriles courts y sont particulièrement développés. Ces travaux sont présentés dans le second chapitre.

Dans le troisième chapitre, est présentée l'influence de divers procédés de purification des dérivés d'acide gras sur l'efficacité des réactions de métathèse croisée. Nous soupçonnons les matières premières issues de la biomasse de contenir ou de générer des impuretés, tels les hydroperoxydes, pouvant neutraliser ou empoisonner les catalyseurs de métathèse.

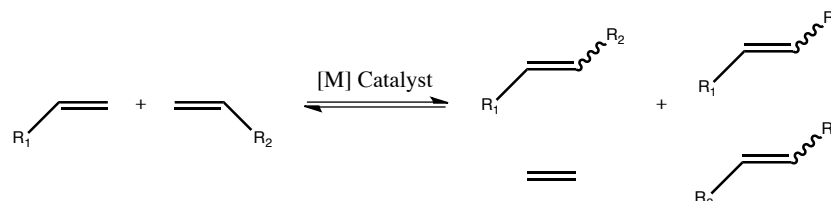
La synthèse de catalyseurs toujours plus actifs et robustes est toujours un objectif d'actualité. Les travaux réunis dans le quatrième chapitre concernent une nouvelle voie de synthèse d'un catalyseur de première génération développé au laboratoire ainsi que les stratégies de synthèse afin d'accéder à la seconde génération de ce même catalyseur.

Chapitre 1

Cleavage of internal olefins by cross-metathesis with simple alkenes

I. Introduction

Olefin metathesis is a powerful tool for the transformation of external and internal double bonds and has attracted considerable efforts over the past decades (Scheme 1).¹



Scheme 1 - Cross metathesis reaction

The development of well-defined catalysts with the help of sophisticated ligand tuning have been successfully used for enhancing stability, functional group tolerance, activity and selectivity (Figure 1).²

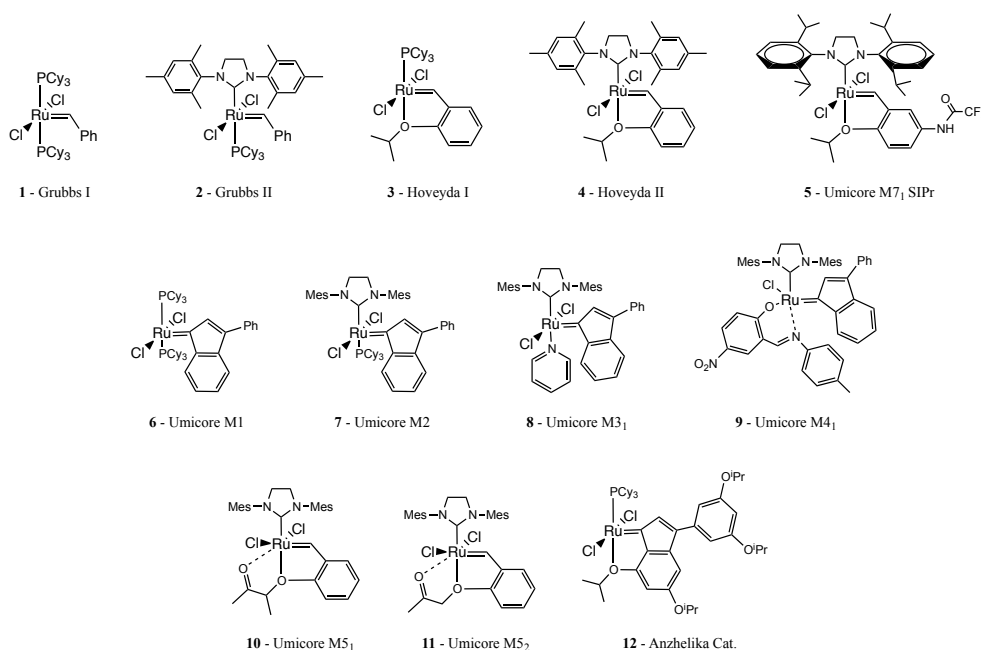


Figure 1 - Ruthenium metathesis catalysts

¹ a) K. J. Ivin, J. C. Mol. *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*; Academic Press: San Diego, CA, 1997. b) R. H. Grubbs, *Handbook of olefin metathesis*, Wiley VCH, Weinheim, **2003**, vol. 1-3

² G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1746–1787

In terms of double bond cleavage, the use of simple alkenes moiety to cleave internal double bonds is a process that offers many advantages. The lack of functional group on the cross-metathesis partner allows the utilisation of a wide range of catalysts for high turnover numbers (TONs) permitting applicable industrial processes.

Historically, the short supply on the world market of the C10-14 range compounds and the abundance of fats and oil drove the effort of scientists to find suitable reactions for the production of surfactants, lubricants and polymers from renewable resources.³ Moreover, the fast decreasing availability of fossil organic feedstocks focused more and more the attention toward an entire process of transformation of biomass.⁴

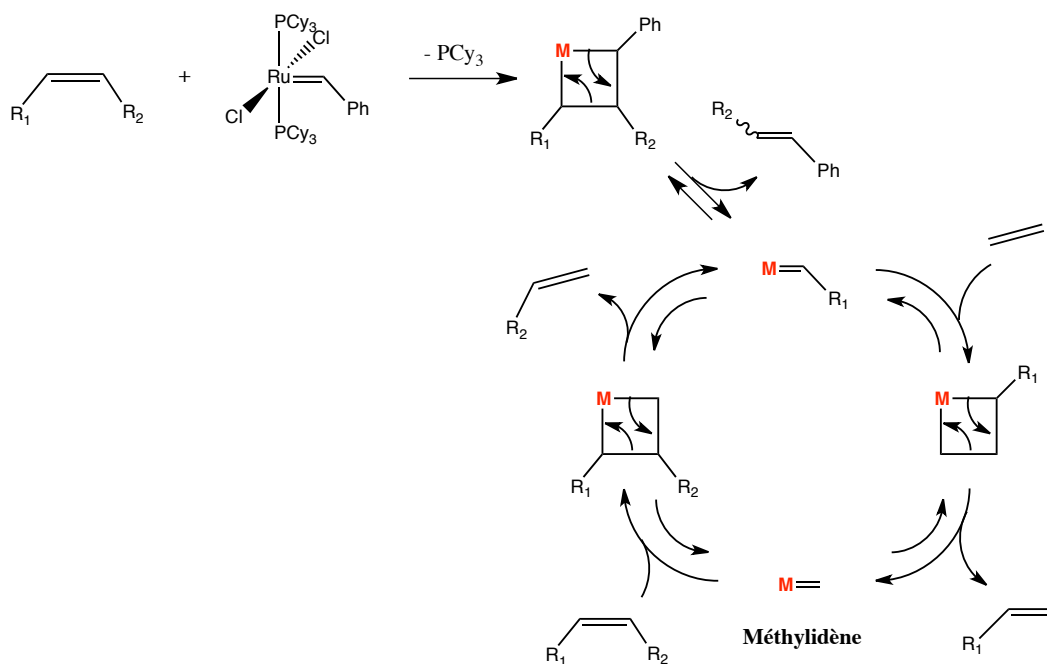
The cross-metathesis reaction of an olefin with ethylene, so called «ethenolysis» is mainly used to shorten unsaturated long aliphatic chains. Ethylene (than can be biosourced⁵) is a facile cross-metathesis partner for this purpose and can be used in excess by applying pressure (from 1 to 100 bar) in high pressure reactors.

Despite its advantages, the use of ethylene plays a critical role in the catalyst lifetime since the olefin metathesis mechanism involves methylidene intermediates (Scheme 2). These methylidene species undergo decomposition through different pathways and are responsible of loss in terms of catalyst efficiency, selectivity and TONs.⁶

³ a) W. Stein, *Fette Seifen Anstrich.* **1982**, 84, 45. b) C. Boelhouwer, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1983**, 60, 457. c) U. Biermann, U. Bornscheuer, M. A. R. Meier, J. O. Metzger, H. J. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 3854

⁴ a) EuroBioRef project - <http://www.eurobioref.org> b) M. Aresta, A. Dibenedetto, F. Dumeignil. *Biorefinery : From Biomass to Chemicals and Fuels* - De Gruyter Ed., Göttingen, **2012**

⁵ Z. Wu, W. Xie, C. Xie, Q. Liu, X. Mu, J. Zhang, Y. Luo, X. Shu, C. Yan, *U.S. Patent* 0 281 363, **2009**



Scheme 2 - General ethenolysis mechanism

Mechanistical and computational studies were conducted to better understand the role and behavior of ethylene and its interaction with catalyst and substrates in cross-metathesis reactions.⁶ It resulted in better parameters for ethenolysis and helped to run highly efficient reactions with adjusted ethylene pressure and well-defined robust catalysts for improved TONs.⁷ Furthermore, these studies showed that cross-metathesis reaction with simple C3 to C6 alkenes reduced the concentration of metal-methylidene species or to provide methylidene-free processes when internal alkenes are used.⁸

⁶ a) K. A. Burdett, L. D. Harris, P. Margl, B. R. Maughon, T. Mokhtar-Zadeth, P. C. Saucier, E. P. Wasserman, *Organometallics*, **2004**, 23, 2027. b) S. H. Hong, A. G. Wenzel, T. T. Salguero, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 7961

⁷ Y. Schrodi, T. Ung, A. Vargas, G. Mkrtumyan, C. W. Lee, T. M. Champagne, R. L. Pederson, S. H. Hong, *Clean*, **2008**, 36, 669

⁸ a) S. E. Lehmann, K. B. Wagener, *Organometallics*, **2005**, 24, 1477. b) M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6543

Besides its main application in long chain shortening, the ethenolysis/alkenolysis methodology was applied for other applications such as the elucidation of complex structure of a marine molecule or the elegant synthesis of peptides analogs.⁹

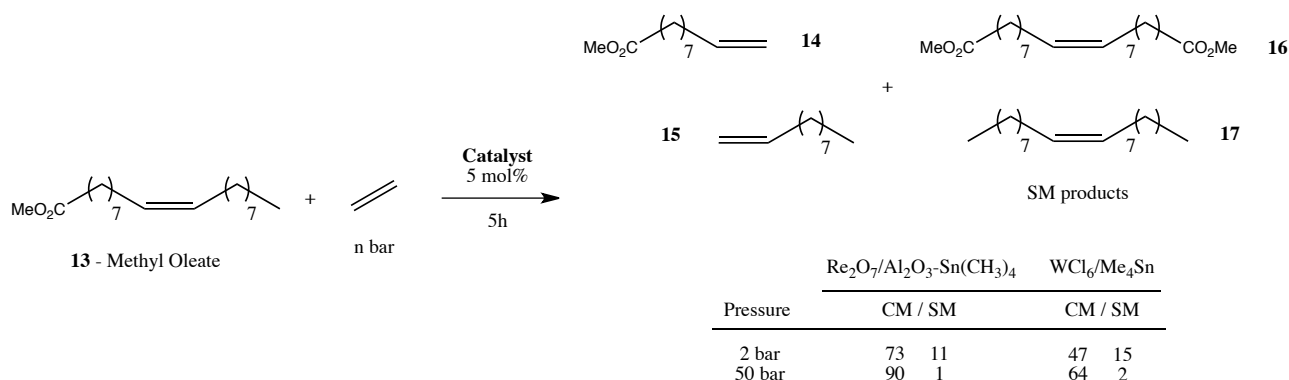
⁹ a) P. G. Williams, E. D. Miller, R. N. Asolkar, P. R. Jensen, W. Fenical, *J. Org. Chem.* **2006**, 72, 5025. b) J. Elaridi, J. Patel, W. R. Jackson, A. Robinson, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 7538

II. Ethenolysis applied to renewable resources

A. Homogeneous catalysis

1. Tungsten catalysts

In 1984, Boelhouwer and Mol compared 2 catalytic systems for the ethenolysis of methyl oleate **13**.¹⁰ One is the supported $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sn}(\text{CH}_3)_4$ catalyst, the other one is $\text{WCl}_6/\text{Me}_4\text{Sn}$ homogeneous catalyst. Both of them showed a significant increase in terms of conversion when a higher pressure of ethylene was used. In the same time, the higher ethylene pressure dramatically suppressed self-metathesis products (**16** and **17**). The heterogeneous system gave the best result with a conversion of 90% and only traces of self-metathesis products (Scheme 3).



Scheme 3 - Ethenolysis of methyl oleate with tungstene catalyst

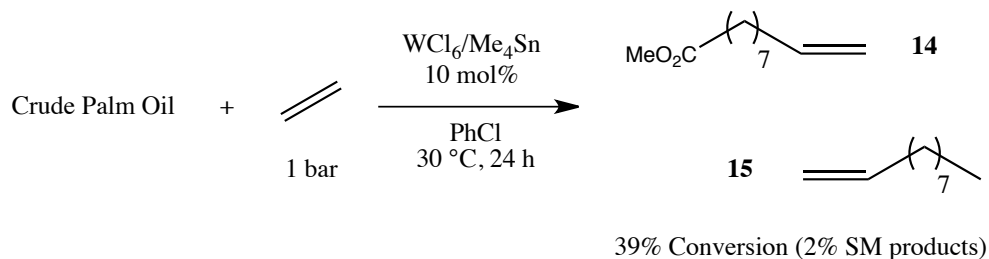
More than 10 years later, Ahmad and coworkers described the ethenolysis of crude palm oil (CPO - a triglyceride containing a mixture of oleic, linoleic and palmitic acids) using $\text{WCl}_6/\text{Me}_4\text{Sn}$ catalyst.¹¹ After a transesterification reaction, this cross-metathesis reaction mainly produced 1-decene **15**, an important intermediates for the synthesis of oligomers and lubricants¹², methyl-9-

¹⁰ C. Boelhouwer, J. C. Mol, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, 61, 425

¹¹ F. B. H. Ahmad, S. Hamdan, M. A. Yarmo, A. Alimunir, *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **1995**, 72, 757

¹² a) G. D. Yadav, N. S. Doshi, *Green Chem.* **2002**, 4, 528. b) J. C. Mol, *Top. Catal.* **2004**, 27, 97

decenoate **14** also important in polymer chemistry¹³ and a small amount of self-metathesis products (Scheme 4).

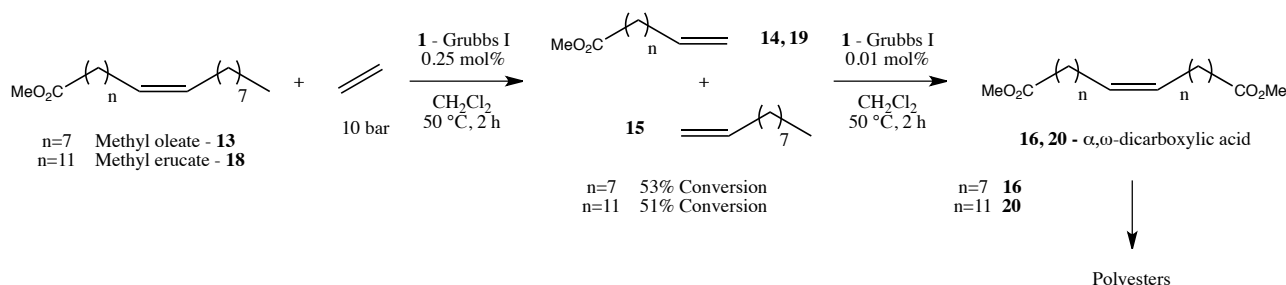


Scheme 4 - Ethenolysis of crude palm oil with tungsten catalyst

¹³ S. Warwel, J. Tillack, C. Demes, M. Kunz, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 1114

2. Ruthenium catalysts

Polyesters prepared by lipase-catalyzed polycondensation¹⁴ were presented by Warwel *et al.*, using α,ω -dicarboxylic acid methyl esters (**16** and **20**).^{13,15} These materials were synthesized from methyl oleate **13** and methyl erucate **18**, obtained from sunflower oil, rapeseed oil and meadowfoam oil, by cross-metathesis with ethylene catalyzed by a low loading of Grubbs I catalyst, in moderate yields (Scheme 5). α,ω -dicarboxylic acid methyl esters can also be obtained from the fermentation of sunflower oil with *C. Tropicalis* M25¹⁶ or with the self-metathesis of methyl oleate **13**.¹⁷



Scheme 5 - Synthesis of α,ω -dicarboxylic acid methyl esters

One application of the ethenolysis showed by Petrovic and coworkers is the research on correlation between structure and properties of triolein-based polyurethane networks.¹⁸ For this purpose, they examined the effect of dangling chains on polymers prepared from two triglycerides, triolein **21** and the tridecenyl triester of glycerol **22** arising from the cross-metathesis of triolein with ethylene. They observed that dangling chains bring useful plasticizer properties (Scheme 6).

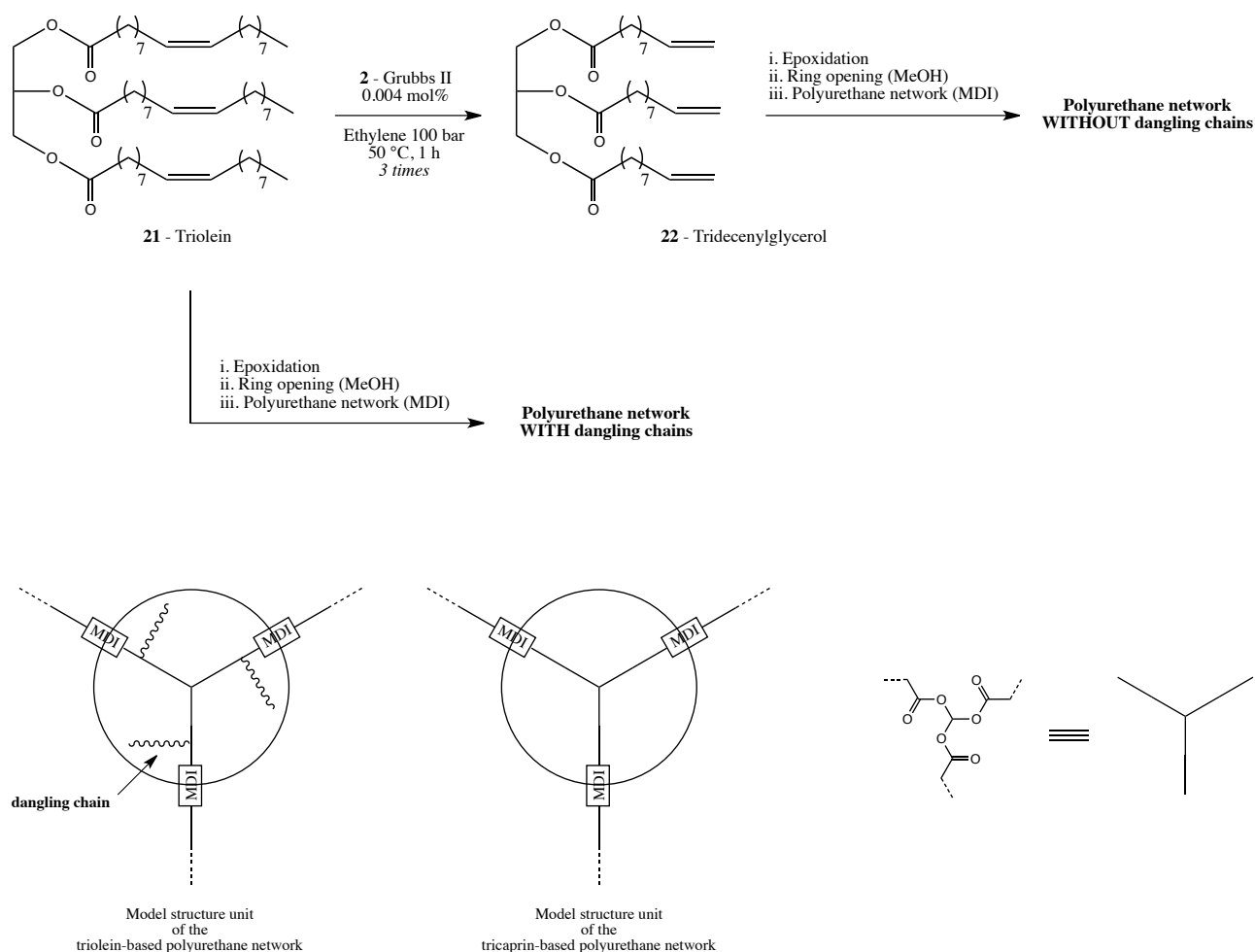
¹⁴ a) H. Uyama, S. Suda, H. Kikuchi, S. Kobayashi, *Chem. Lett.* **1997**, 1109. b) H. Uyama, K. Inada, S. Kobayashi, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, 20, 171. c) H. Kikuchi, H. Uyama, S. Kobayashi, *Macromolecules*, **2000**, 33, 8971

¹⁵ a) S. Warwel, C. Demes, G. Steinke, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2001**, 39, 1601. b) S. Warwel, F. Brüse, C. Demes, M. Kunz, M. Rüschen, *Chemosphere*, **2001**, 43, 39. c) S. Warwel, F. Brüse, C. Demes, M. Kunz, *Ind. Crops. Prod.* **2004**, 20, 301

¹⁶ D. Fabritius, H.-J. Schäfer, A. Steinbüchel, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1998**, 50, 573

¹⁷ M. B. Dinger, J. C. Mol, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 671

¹⁸ A. Zlatanic, Z. S. Petrovic, K. Dusek, *Biomacromolecules*, **2002**, 3, 1048



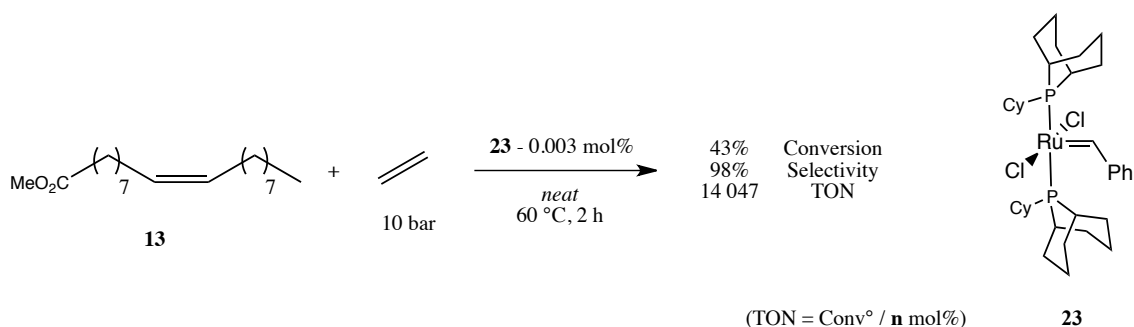
Scheme 6 - Triolein-based polyurethanes with or without dangling chains

The Grubbs-type catalyst **23** bearing phosphabicyclononane (Phoban) ligands as shown to be remarkably stable for productive ethenolysis of methyl oleate **13**, by *Forman et al.*¹⁹ High selectivity was observed, up to 98% for a TON of 14047. Where the stability of methyldiene is crucial, as a propagating species, for the productive metathesis, they showed that Phoban ligand²⁰ is altering the relative rates of bimolecular and unimolecular decomposition pathways^{6b} and permits higher activity, selectivity and shorter reaction times.

¹⁹ a) G. S. Forman, A. E. McConnell, M. J. Hanton, A. M. Z. Slawin, R. P. Tooze, W. J. van Rensburg, W. H. Meyer, C. Dwyer, M. M. Kirk, D. W. Serfontein, *Organometallics*, **2004**, 23, 4824. b) G. S. Forman, R. M. Bellabarba, R. P. Tooze, A. M. Z. Slawin, R. Karch, R. Winde, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 5513

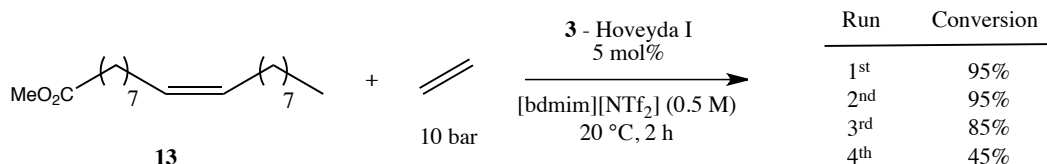
²⁰ a) R. F. Mason, J. L. Van Winkle. (Shell Oil Co.) *U.S. Patent* 3 400 163, **1968**. b) H. C. L. Abbenhuis, U. Burckhardt, V. Gramlich, C. Köllner, P. S. Pregosin, R. Salzmann, A. Togni, *Organometallics*, **1995**, 14, 759

The same reaction was performed later with a phoban-indenylidene ruthenium catalyst for similar results (Scheme 7).



Scheme 7 - Phoban catalyst for efficient ethenolysis of methyl oleate

As recovery of the catalyst is an important target with respect to industrial applications,²¹ Dixneuf and coworkers studied catalyst recyclability in ionic liquid at room temperature for the cross-metathesis of methyl oleate **13** with ethylene.²² Ionic liquid [bdmim][NTf₂]²³ was employed and might better solubilize ethylene, compared with toluene, and permitted three consecutive runs with Hoveyda I catalyst **3** without dramatic loss of activity leading to higher TONs (Scheme 8).



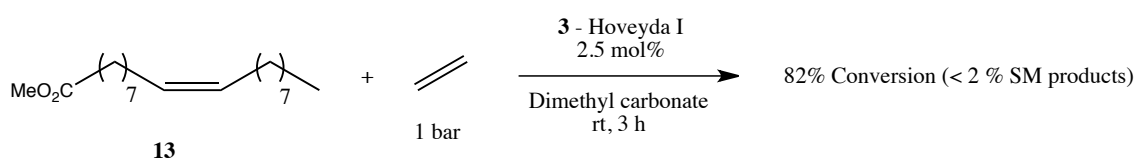
Scheme 8 - Ethenolysis of methyl oleate in ionic liquid

²¹ a) See full volume of *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3215. b) Multiphase Homogeneous Catalysis, 1st ed. (Eds.: B. Cornils, W. A. Hermann, I. T. Horvath, W. Leitner, S. Mecking, H. Olivier-Bourbigou, D. Vogt), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**

²² a) C. Thurier, C. Fischmeister, C. Bruneau, H. Olivier-Bourbigou, P. H. Dixneuf, *ChemSusChem*, **2008**, *1*, 118. b) C. Thurier, H. Olivier-Bourbigou, P. H. Dixneuf, G. Hillion, EP **2006** 1,698,686. c) C. Thurier, H. Olivier-Bourbigou, P. H. Dixneuf, G. Hillion, US **2010** 7,678,932

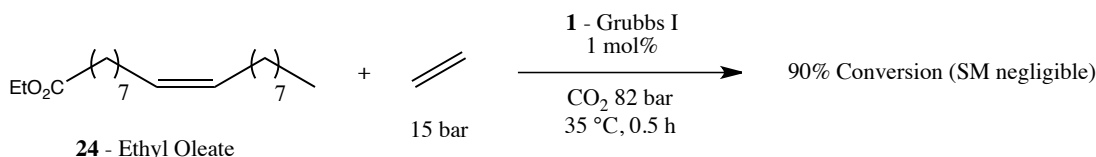
²³ a) L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 5192. b) M.-C. Tseng, Y.-M. Liang, Y.-H. Chu, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 6131

An eco-friendly solvent, dimethyl carbonate,²⁴ was successfully employed by the same group to substitute environmentally unfriendly dichloromethane or aromatic solvents for the ethenolysis of methyl oleate **13**.²⁵ The result obtained was similar to those obtained in standard solvents (Scheme 9).



Scheme 9 - Ethenolysis of methyl oleate in eco-friendly dimethyl carbonate

Han *et al.* studied the effect of phase behavior on the ethenolysis of ethyl oleate **24** in compressed CO₂.²⁶ Interestingly, they found CO₂ at a temperature of 35 °C and a pressure of 82 bar to be a biphasic medium and to efficiently solubilize reactants in the liquid phase and not in the vapor phase, contrary to the cross-metathesis products. Ethyl oleate was converted in 0.5 h at a conversion of 90 %, this conversion is considerably higher than in the absence of CO₂ (Scheme 10).



Scheme 10 - Ethenolysis of methyl oleate in compressed CO₂

Ethenolysis is a kinetic process where the cross-metathesis reaction provide terminal olefins with none or traces of internal double bond containing products (self-metathesis). Hoveyda-type catalysts bearing cyclic(alkyl)(amino) carbenes (CAACs)²⁷ are new tools towards kinetic selective

²⁴ P. Tundo, M. Selva, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 706

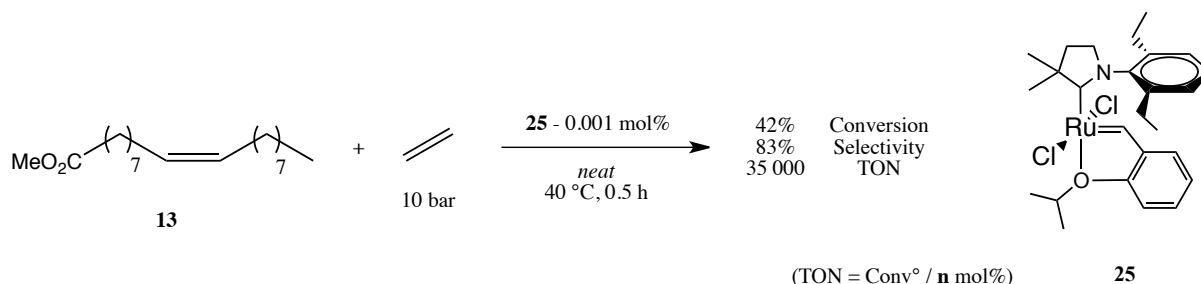
²⁵ X. Miao, C. Fischmeister, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *ChemSusChem*, **2008**, 1, 813

²⁶ J. Song, M. Hou, G. Liu, J. Zhang, B. Han, G. Yang, *J. Phys. Chem.* **2009**, 113, 2810

²⁷ a) V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 5705. b) D. R. Anderson, T. Ung, G. Mkrtumyan, G. Bertrand, R. H. Grubbs, Y. Schrodi, *Organometallics*, **2008**, 27, 563

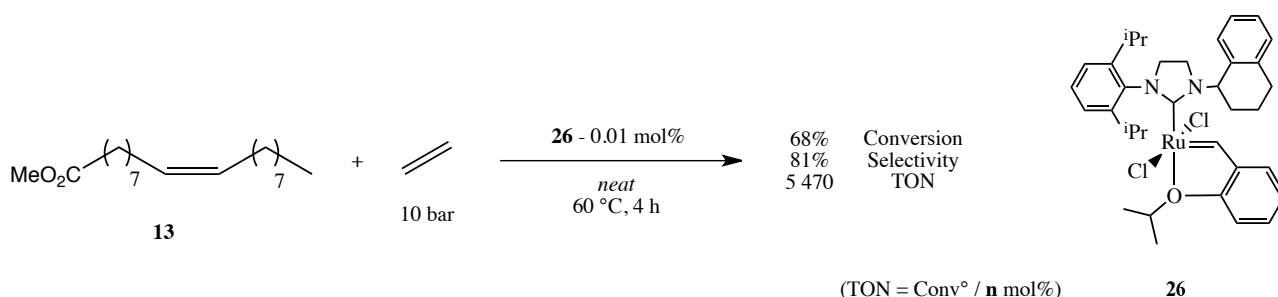
ruthenium metathesis complexes. Grubbs and coworkers found a CAAC Hoveyda II **25** to exhibit the highest activity with an excellent TON of 35000 for the selective formation of terminal olefins from methyl oleate **13**.^{7,28}

Then, these optimized conditions were applied in a microchemical system where the higher exchange surface between gas and substrate permitted to use only 4 bar of ethylene instead of 10 bar for comparable results (Scheme 11).²⁹



Scheme 11 - CAAC modified Hoveyda II catalyzed ethenolysis of methyl oleate

Another tool, developed 3 years later in the same group, is the use of Hoveyda-type catalysts bearing unsymmetrical NHC.³⁰ The robust and efficient complex **26** demonstrated a good activity with a TON of 5470 for the kinetic products, mainly controlled by this atypical NHC hindrance and showed a tendency to propagate as methylenide^{28b,31} (Scheme 12).



Scheme 12 - Unsymmetrical NHC ligands for efficient ethenolysis of methyl oleate

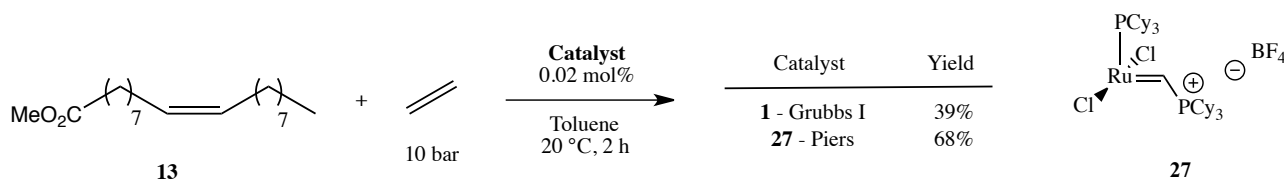
²⁸ T. W. Abraham, H. Kaido, C. W. Lee, R. L. Pederson, Y. Schrodi, M. J. Tupy, WO **2008**/048522

²⁹ C. P. Park, M. W. Van Wingerden, S.-Y. Han, D.-P. Kim, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2398

³⁰ R. M. Thomas, B. K. Keitz, T. M. Champagne, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7490

³¹ a) D. R. Anderson, V. Lavallo, D. J. O'Leary, G. Bertrand, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7262

Piers' catalysts³² derived from well-defined olefin metathesis catalysts were used for the ethenolysis of methyl oleate **13**.³³ Anderson et al. demonstrated their good activities at low temperatures compared with classical catalysts. These cationic complexes seems to activate the substrates more easily even with a 0.02 mol% catalyst loading making an efficient process that does not need heat energy (Scheme 13).



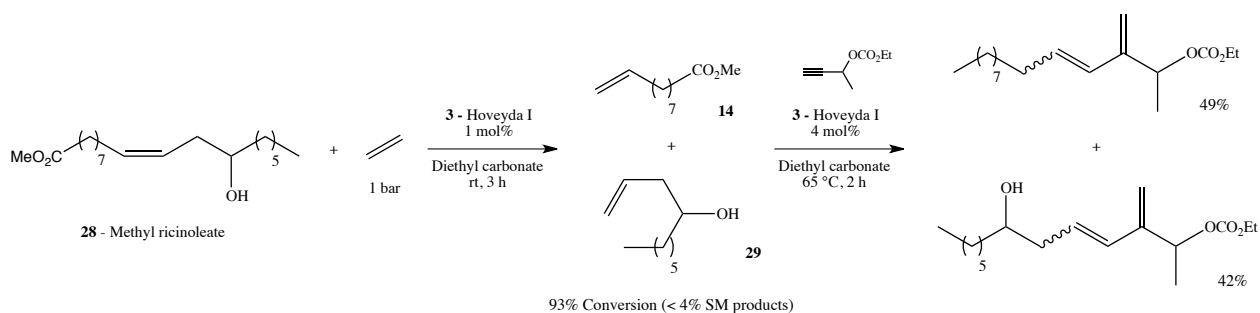
Scheme 13 - Piers' catalysts for ethenolysis of methyl oleate at low temperature

The first transformation of unsaturated fatty esters involving enyne cross-metathesis was conducted by an ethenolysis/enyne cross-metathesis sequence leading to bio-resourced 1,3-dienes.³⁴ Initially, the reaction was performed using methyl oleate and a terminal/internal alkynes but no satisfying results were obtained. Then, Bruneau and coworkers decided prior to the enyne reaction to realize the cross-metathesis of methyl oleate (or methyl ricinoleate **28**) with ethylene in order to produce 1-decene and methyl dec-9-enoate (or dec-1-en-4-ol **29** and methyl dec-9-enoate **14**) suitable for the efficient enyne cross-metathesis (Scheme 14).

³² a) P. E. Romero, W. E. Piers, R. MacDonald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6161. b) S. R. Dubberley, P. E. Romero, W. E. Piers, R. MacDonald, M. Parvez, *Inorg. Chim. Acta.* **2006**, 359, 2658

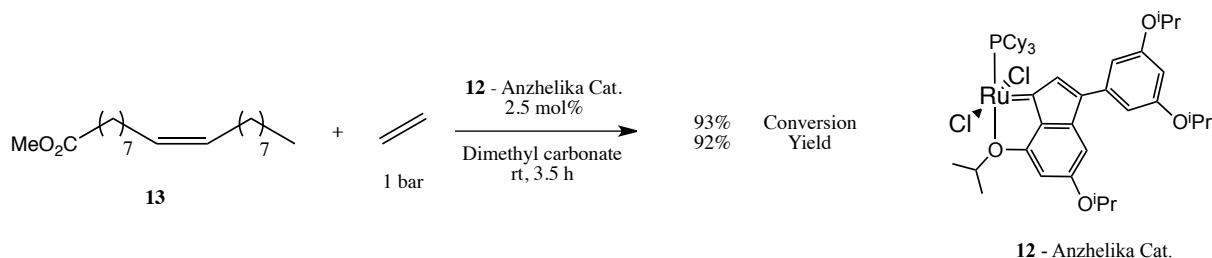
³³ X. Bei, D. P. Allen, R. L. Anderson, *Pharm. Technol.* **2008**

³⁴ a) V. Le Ravalec, C. Fischmeister, C. Bruneau, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 1115; b) V. Le Ravalec, A. Dupé, C. Fischmeister, C. Bruneau, *ChemSusChem*, **2010**, 3, 1291. c) A. Dupé, V. Le Ravalec, C. Fischmeister, C. Bruneau, *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.* **2013**, 115, 490



Scheme 14 - First enyne cross-metathesis involving FAMES

In 2010, the same group developed a new ruthenium-indenylidene olefin metathesis catalyst **12** bearing a bidentate isopropoxyindenylidene ligand. This catalyst exhibiting a very high thermal stability combined with a low activity at room temperature and high activity upon thermal activity was tested in the ethenolysis of methyl oleate **13**.³⁵ Under standard conditions, similar results as obtained with Hoveyda I catalyst **1** were displayed and its performance was slightly improved by using dimethyl carbonate as solvent (Scheme 15).



Scheme 15 - Robust catalyst with enhanced thermal stability for the ethenolysis of methyl oleate

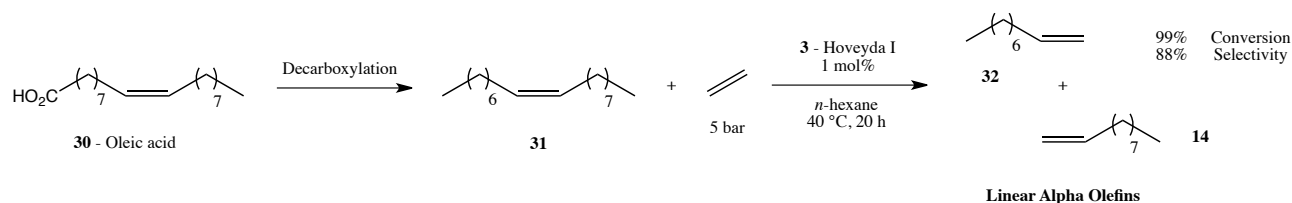
The cross-metathesis between methyl oleate and ethylene proved to be a good alternative to the oligomerization of ethylene³⁶ or the Fischer-Tropsch process for the production of Linear Alpha Olefins (LAO).³⁷ However, ethenolysis of methyl oleate only provides long chain LAO (C10-C14)

³⁵ a) A. Kabro, T. Roisnel, C. Fischmeister, C. Bruneau, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12255. b) A. Kabro, G. Ghattas, T. Roisnel, C. Fischmeister, C. Bruneau, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3695

³⁶ F. Speiser, P. Braunstein, L. Saussine, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 784

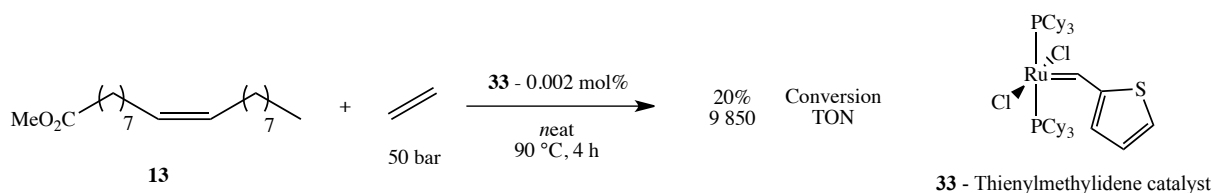
³⁷ M. E. Dry, The Fischer-Tropsch process: 1950–2000. *Catal. Today*, **2002**, *71*, 227–241

for the production of surfactant or lubricants¹² whereas short chain LAO (C4-C8) are also important as monomers for the production of High Density PolyEthylene (HDPE) and linear low density polyethylene (LLDPE).³⁸ Van Es *et al.* developed a two-step process involving a first Z-selective decarboxylation of oleic acid **30** and ethenolysis as a second step, producing a C10 **14** and C9 **32** LAO (Scheme 16).³⁹



Scheme 16 - C10 and C9 Linear Alpha Olefins by ethenolysis

The same year, Wolf and coworkers reported ethenolysis of methyl oleate⁴⁰ utilizing new thienylmethylidene ruthenium complexes.⁴¹ They showed the phosphine systems to be more selective and active than NHC-containing ones. Interestingly, they demonstrated phosphine containing complexes to favor the formation of α -olefins (ethenolysis reactions products), NHC-containing complexes to favor self metathesis product and Hoveyda-type complexes to poorly produce either terminal olefins or self-metathesis products (Scheme 17).



Scheme 17 - Thienylmethylidene diphosphine ruthenium catalyst for the ethenolysis of methyl oleate

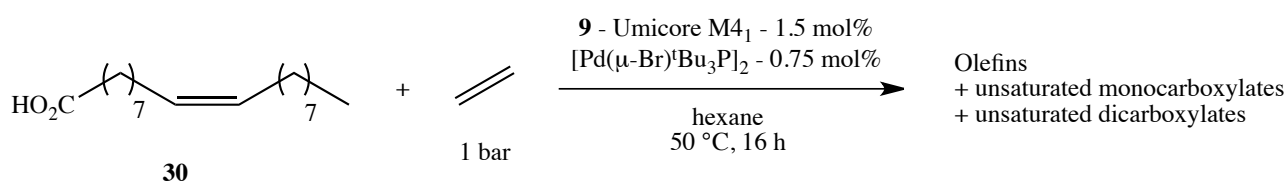
³⁸ a) G. B. Galland, M. Seferin, R. S. Mauler, J. H. Z. dos Santos, *Polym. Int.* **1999**, 48, 660. b) J. Koivumaki, J. V. Seppala, *Macromolecules*, **1993**, 26, 5535. c) J. C. W. Chien, T. Nozaki, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1993**, 31, 227

³⁹ F. van der Klis, J. Le Nôtre, R. Blaauw, J. van Haveren, D. S. van Es, *Eur. J. Lipid. Sci.* **2012**, 114, 911

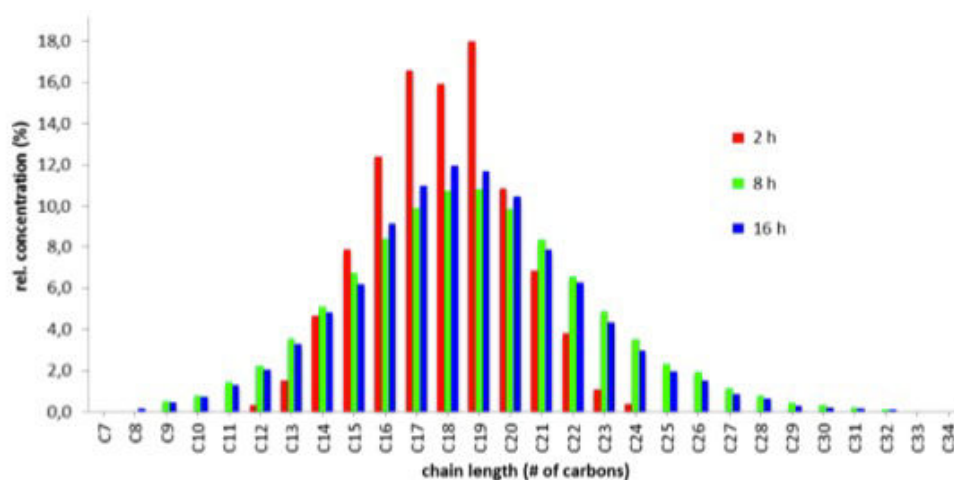
⁴⁰ R. Kadyrov, C. Azap, S. Weidlich, D. Wolf, *Top. Catal.* **2012**, 55, 538

⁴¹ a) R. Kadyrov, D. Wolf, C. Azap, D. J. Ostgard, *Top. Catal.* **2010**, 53, 1066. b) R. Kadyrov, A. Rosiak, WO **2009/124977**

A blend of same length olefins are promising building blocks for polymers, surfactants and plasticizers due to the better properties of the final products. With this aim in mind, Goossen *et al.* evaluated the isomerizing ethenolysis of fatty acids using a bimetallic Ru/Pd system where ruthenium promotes the ethenolysis and palladium catalyzes double bond migration.⁴² They found the dimeric palladium complex $[\text{Pd}(\mu\text{-Br})^t\text{Bu}_3\text{P}]_2$ ⁴³ and Umicore M4₁ **9** catalyst to be the best complexes couple for this isomerizing olefin metathesis of oleic acid **30** as model substrate (Scheme 18).



Full conversion
 Isomerizing ethenolysis
 Distribution is close to equilibrium

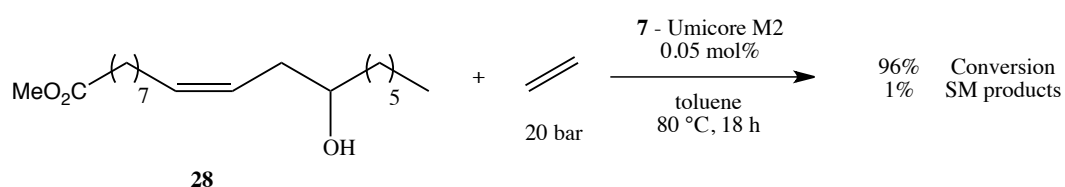


Scheme 18 - Ru/Pd system for the isomerizing ethenolysis of methyl oleate

⁴² D. M. Ohlmann, N. Tschäuder, J.-P. Stockis, K. Goossen, M. Dierker, L. J. Goossen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13716

⁴³ R. Vilar, D. M. P. Mingos, C. J. Cardin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, *23*, 4313

Ricinoleic acid methyl ester⁴⁴ **28** arising from castor oil which is a non edible fast growing plant in the tropics and subtropics was used by Behr and coworkers to obtain methyl dec-9-enoate.⁴ Umicore M2 **7** was found to be the most active catalyst and showed a good selectivity towards ethenolysis products (Scheme 19).



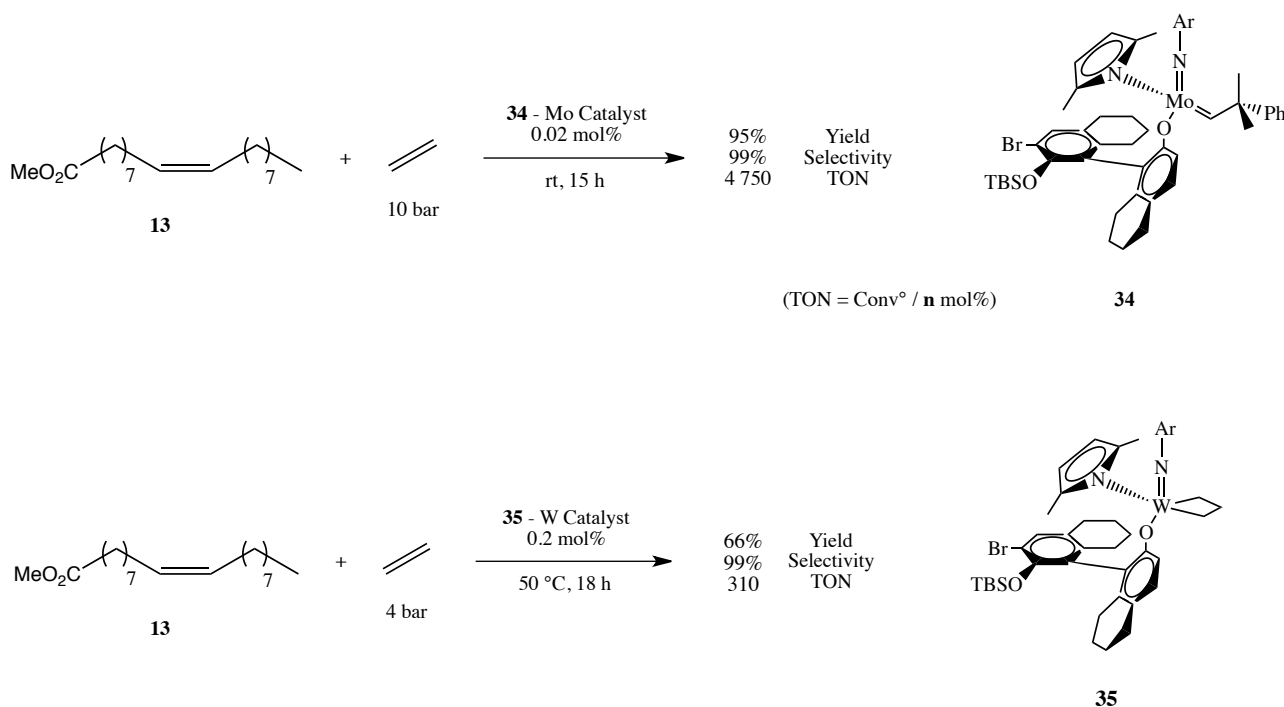
Scheme 19 - Ethenolysis of methyl ricinoleate

⁴⁴ a) M. Van der Steen, C. V. Stevens, *ChemSusChem*, **2009**, 2, 692. b) H. Mutlu, M. A. R. Meier, *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.* **2010**, 112, 10

⁴⁵ A. Behr, S. Krema, A. Kämper, *RSC Adv.* **2012**, 2, 12775

c. Molybdenum catalysts

In 2009, Schrock *et al.* reported monoaryloxide-pyrrolide (MAP) olefin metathesis catalysts,⁴⁶ remarkably efficient for enantioselective and/or *Z*-selective reactions.⁴⁷ These catalysts were able to catalyze the ethenolysis of methyl oleate and cyclooctene.⁴⁸ Tungsten complexes were not efficient since they released ethylene more slowly than molybdenum complexes and because esters binds more strongly compared to molybdenum catalysts (Scheme 20).



Scheme 20 - MAP catalysts for the ethenolysis of methyl oleate

⁴⁶ R. R. Schrock, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3211

⁴⁷ a) S. J. Malcolmson, S. j. Meek, E. S. Sattely, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Nature* **2008**, *456*, 933. b) S. J. Meek, R. V. O'Brien, J. Llaveria, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Nature*, **2011**, *471*, 461

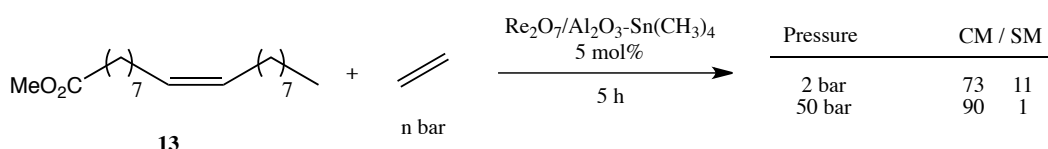
⁴⁸ S. C. Marinescu, R. R. Schrock, P. Müller, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10840

B. Heterogeneous catalysis

Heterogeneous catalysis, in general, is advantageous since the catalyst phase differs from the one of reaction products hence allowing for the separation and reuse of the catalyst and continuous flow chemistry.

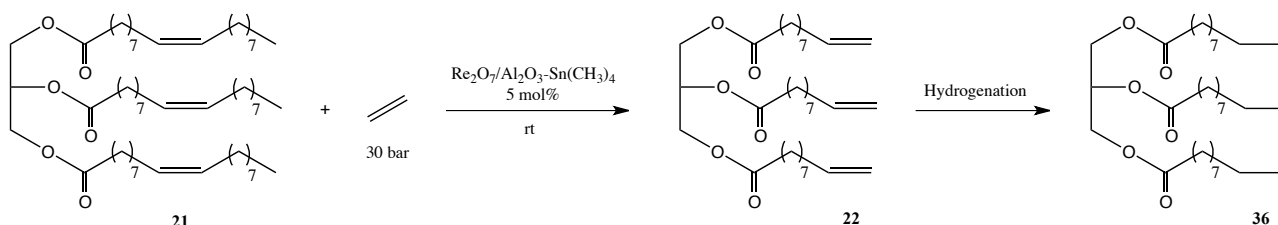
The story of internal double bond containing molecules cleavage with simple alkenes has also his chapter in heterogeneous catalysis.

Bosma and Mol were the first to report, in 1981, the «cometathesis» of methyl oleate and ethene, in a molar ratio of 1:20, using 5 mol% of $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sn}(\text{CH}_3)_4$.⁴⁹ Here also, the self-metathesis products can be almost suppressed by using an excess of ethene (Scheme 21).



Scheme 21 - Heterogeneous Rhenium catalyst for the ethenolysis of methyl oleate

Then, this methodology was applied to shorten triolein **21** into tridecenyl triester of glycerol **22**, from olive oil.⁵⁰ After hydrogenation, tridecenylglycerol was converted into tricaprln **36** (Scheme 22).

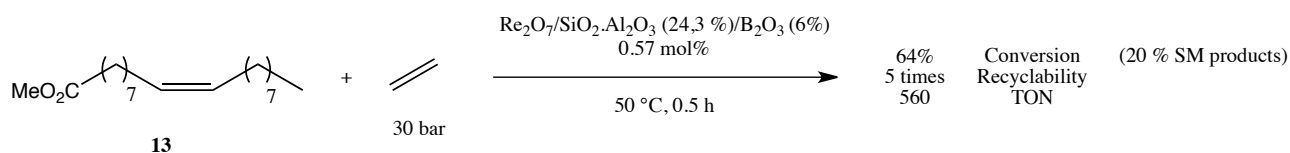


Scheme 22 - Ethenolysis to shorten triolein

⁴⁹ R. H. A. Bosma, F. van den Aardweg, J. C. Mol, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 1132

⁵⁰ J. C. Mol, *J. Mol. Catal.* **1994**, 90, 185

On the basis of the work of Mol and coworkers on the ethenolysis of methyl oleate **13** on supported rhenium catalyst $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. Schuchardt et *al.* developed a new Re_2O_7 catalyst modified by B_2O_3 and showed its increased Brønsted acidity responsible of a large improvement of the catalytic system.⁵¹ They were able to recycle 5 times the catalyst allowing a total TON above 500 (Scheme 23).



Scheme 23 - Modified Rhenium catalyst for the ethenolysis of methyl oleate

⁵¹ D. Mandelli, M. J. D. M, Jannini, R. Buffon, U. Schuchardt, *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **1996**, 73, 229

III. Ethenolysis applied to other chemicals

A. Homogeneous catalysis

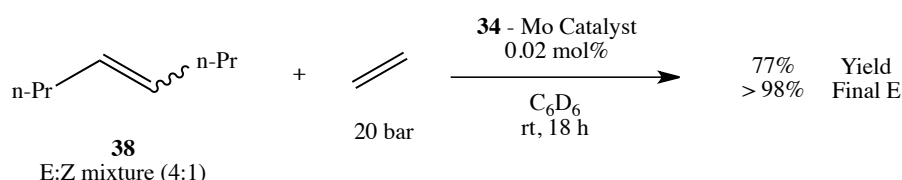
1. Molybdenum catalysts

In 1970, Phillips Petroleum company used $(PPh_3)_2Cl_2(NO)_2Mo$ / $(CH_3)_3Al_2Cl_3$ as catalyst for the ethenolysis of 2-Heptene **37** (Scheme 24).⁵² The cleavage of cyclic olefins such as cyclooctene, cyclododecene and cyclooctadiene were also investigated and produced 1,9-decadiene, 1,13-tetradecadiene and 1,5,9-decatriene, respectively.



Scheme 24 - Molybdenum catalyst for the ethenolysis of alkene

Schrock and Hoveyda proposed a *Z*-selective methodology for the elegant purification of a *Z:E* mixture of internal olefins.⁵³ The *Z* enantiomer reacts with the Mo MAP complex **34** in order to produce a terminal double bond containing molecule leaving the *E* stereoisomer unreacted. Then the facile separation between unreacted materials and terminal double bonds is achieved with a final yield over 98 % (Scheme 25).



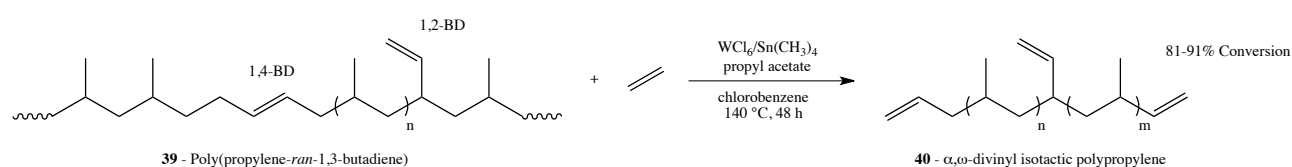
Scheme 25 - Purification of a *Z:E* mixture of internal olefins by ethenolysis with Mo MAP catalyst

⁵² E. A. Zuech, W. B. Hughes, D. H. Kubicek, E. T. Kittleman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 528

⁵³ S. C. Marinescu, D. S. Lavine, Y. Zhao, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 11512

2. Tungsten catalyst

Interestingly, Shiono *et al.* explored the degradation of the copolymer Poly(propylene-*ran*-1,3-butadiene) **39** into α,ω -divinyl isotactic polypropylene **40**, by cross-metathesis with ethylene using WCl_6/Me_4Sn catalyst, rising the melting temperature of the final isotactic polymers compared with the initial polymer (Scheme 26).⁵⁴



Scheme 26 - Degradation of poly(propylene-*ran*-1,3-butadiene) by ethenolysis

3. Ruthenium catalysts

In 1999, the ethenolysis of 1,4-polybutadiene **41**, an ADMET depolymerization was studied by Wagener and coworkers.⁵⁵ They used a first generation Grubbs catalyst (Grubbs I) and ethylene pressure to generate α,ω -vinyl-terminated butadiene oligomers. Interestingly, a centred gaussian curve at 27 bar for the most efficient ethylene pressure was observed. Before this limit, the increase of ethylene pressure helps avoiding the competitive self-metathesis of polybutadiene. At higher pressure, the probable bimolecular decomposition¹⁹ of the catalyst takes place and reduces the expected conversion.

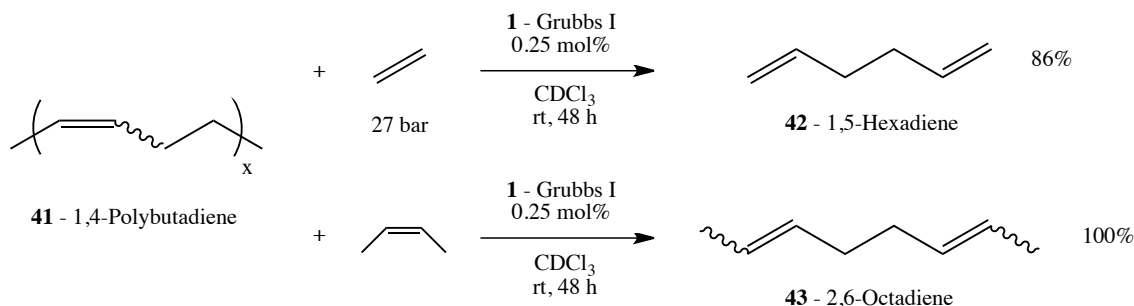
Computational study of the intermolecular degradation of rubber was investigated by Tlenkopatchev *et al.* via metathesis degradation of *cis*-polybutadiene.⁵⁶ They showed that the complete depolymerization requires a large excess of ethylene to produce from 50 to 86 % of 1,5-hexadiene **42**, depending on the isomer distribution of butadiene oligomers. In contrast the

⁵⁴ a) T. Ishihara, T. Shiono, *Macromolecules*, **2003**, 36, 9675. b) T. Ishihara, H. T. Ban, H. Hagihara, T. Shiono, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **2007**, 45, 5731

⁵⁵ M. D. Watson, K. B. Wagener, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1999**, 37, 1857

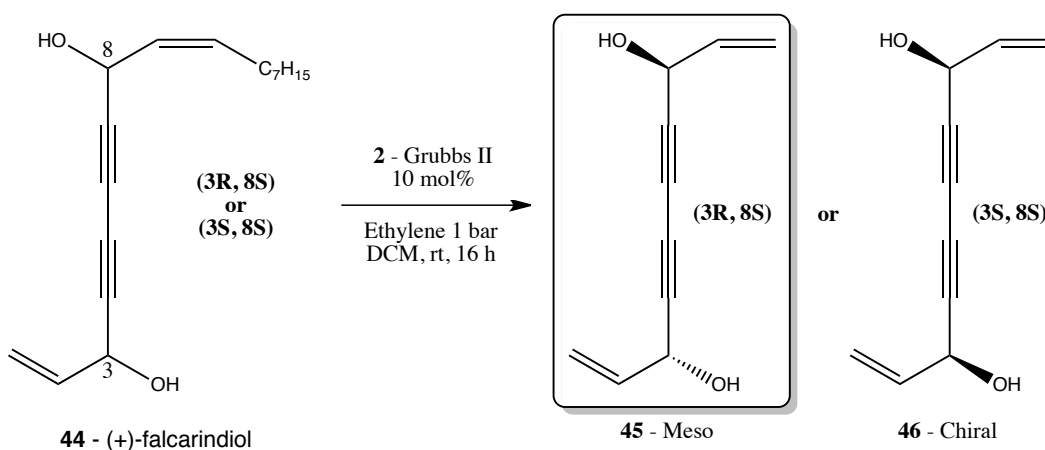
⁵⁶ M. A. Tlenkopatchev, A. Barcenás, S. Fomine, *Macromol. Theory Simul.* **2001**, 10, 729

depolymerization of *cis*-polybutadiene with *cis*-butene can be achieved under stoichiometric conditions of the reagents (Scheme 27).



Scheme 27 - Degradation of 1,4-polybutadiene by ethenolysis and alkenolysis

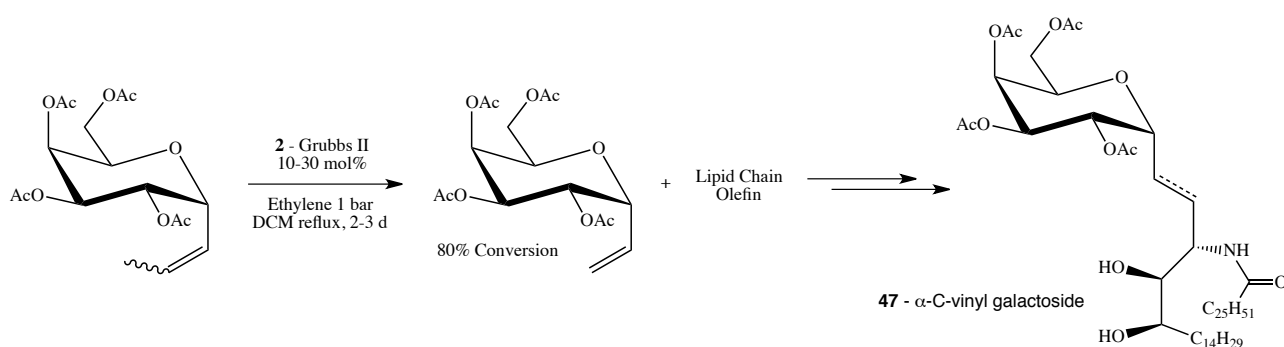
Absolute stereochemistry determination of complex chiral molecules can be hard to elucidate and olefin metathesis is a powerful tool, when C-C double bonds are involved, for this objective. Hemscheidt and coworkers presented in 2002 a natural product (+)-falcariindiol **44** degradation using ethenolysis to produce a meso symmetrical compound suitable for HPLC analysis and demonstrated the absolute configuration of (+)-falcariindiol to be (3R, 8S) **45** (Scheme 28).⁵⁷



Scheme 28 - Absolute stereochemistry determination by ethenolysis

⁵⁷ A. S. Ratnayake, T. Hemscheidt, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4667

The synthesis of an α -C-vinyl galactoside **47**, a powerful immunostimulant⁵⁸ typically produced by hydrogenation of an ethynyl sugar with Lindlar catalyst after 4 steps⁵⁹, was elaborated in 3 steps by Franck *et al.*⁶⁰ The last step is the transformation of the propenyl chain end by cross-metathesis with ethylene into a terminal olefin, using Grubbs II catalyst (Scheme 29).



Scheme 29 - α -C-vinyl galactoside synthesis assisted by ethenolysis

In the stereoselective synthesis of physiologically active (*E*)-hydroxystilbenoids⁶¹, cross-metathesis between two different functionalized styrenes leads to the undesirable formation of homodimers. Delaude and Noels showed these byproducts can be recycled by ethenolysis.⁶² Moderate yields can be explained by the rapid deactivation of Grubbs-type catalysts for cross-metathesis reaction with ethylene (Scheme 30).

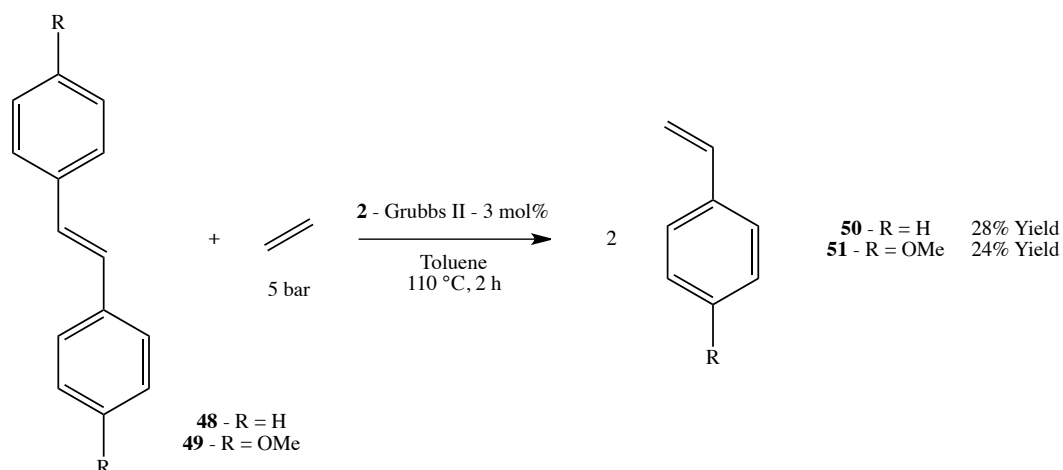
⁵⁸ a) M. T. Wilson, A. K. Singh, L. Van Kaer, *Trends Mol. Med.* **2002**, 8, 225. b) Y. Hayakawa, D. I. Godfrey, M. J. Smyth, *Curr. Med. Chem.* **2004**, 11, 241

⁵⁹ a) A. Dondoni, G. Mariotti, A. J. Marra, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 4475. b) M. Isobe, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1994**, 52, 968

⁶⁰ G. Chen, J. Schmieg, M. Tsuji, R. W. Franck, *Org. Lett.* **2004**, 22, 4077

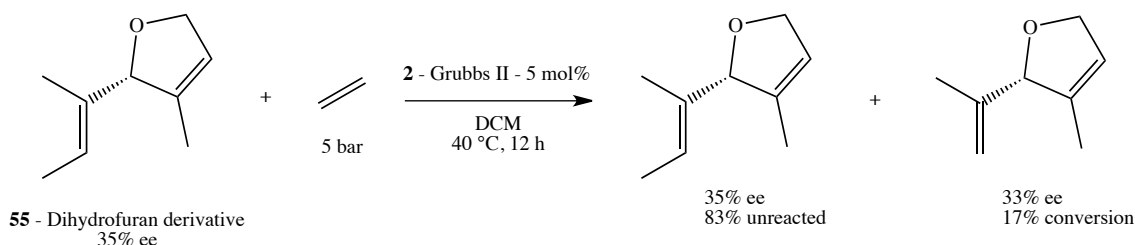
⁶¹ M. Jang, L. Cai, G. O. Udeani, K. V. Slowing, C. F. Thomas, C. W. W. Beecher, H. H. S. Fong, N. R. Farnsworth, A. D. Kinghorn, R. G. Metha, R. C. Moon, J. M. Pezzuto, *Science*, **1997**, 275, 218

⁶² K. Ferré-Filmon, L. Delaude, A. Demonceau, A. F. Noels, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 3319



Scheme 30 - Recycling of stilbene homodimers by ethenolysis

To verify any degree of reversibility in ARCM reaction, one strategy is to perform the ethenolysis of an enantioenriched substrate **52**.⁶³ Under this forcing conditions, a decrease in the enantiomeric excess over the time will prove the reversibility. Grubbs and coworkers did not observe the erosion of ee of the starting material **52** and confirmed that once the ring is formed it does not undergo a secondary ring-opening/ring-closing process (Scheme 31).



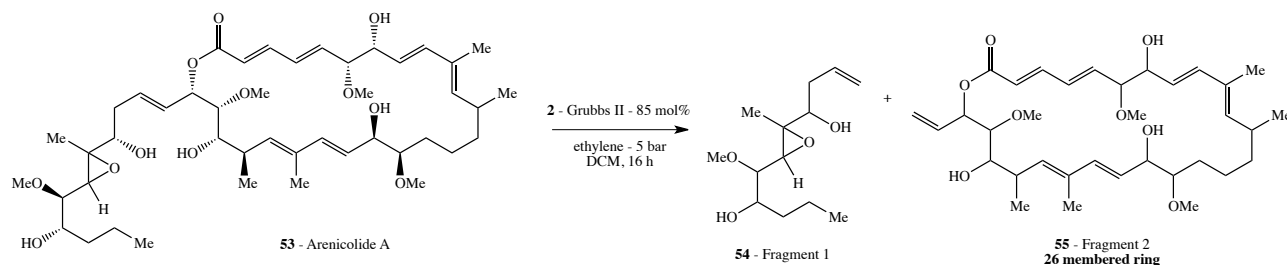
Scheme 31 - Reversibility test for ARCM reaction by ethenolysis

Size determination of a ring inside a macrolide from a marine actinomycete, arenicolide A⁶⁴ **53** was done by Fenical et al.^{9a} A doubt that arenicolide A **53** contained either 26 or 27 membered cycle was dispelled by cross-metathesis reaction with ethylene. After the reaction, 2 distinct fragments **54**

⁶³ T. W. Funk, J. M. Berlin, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1840

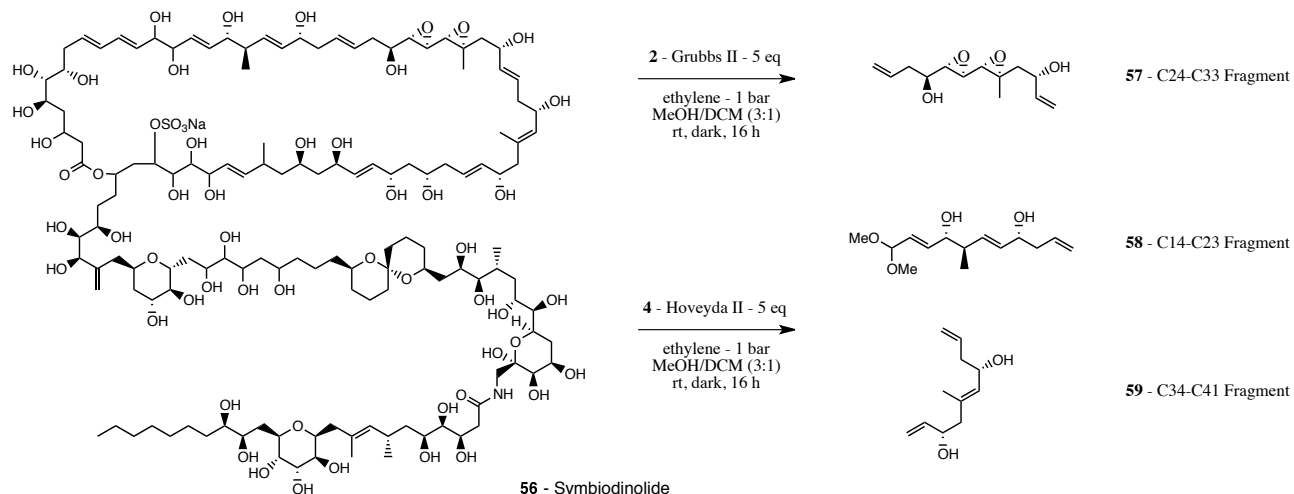
⁶⁴ T. J. Mincer, P. R. Jensen, C. A. Kaufmann, W. Fenical, *Appl. Environ. Microbiol.* **2002**, 68, 5005

and **55** were analyzed and confirmed the 26-membered macrolide hypothesis (Scheme 32). Interestingly, conjugated double-bonds were not reactive with regard to ethenolysis.



Scheme 32 - Size determination of a ring inside a macrolide by ethenolysis

Identically, Uemura and coworkers started to elucidate the structure of a novel polyol macrolide from the symbiotic marine dinoflagellate *Symbiodinium* sp.⁶⁵, symbiodinolide **56**. After non catalytic ethenolysis reactions, three fragments (C14-C23 **57**, C24-C33 **58** and C34-41 **59** fragments) suitable for further analysis were fully characterized (Scheme 33).⁶⁶



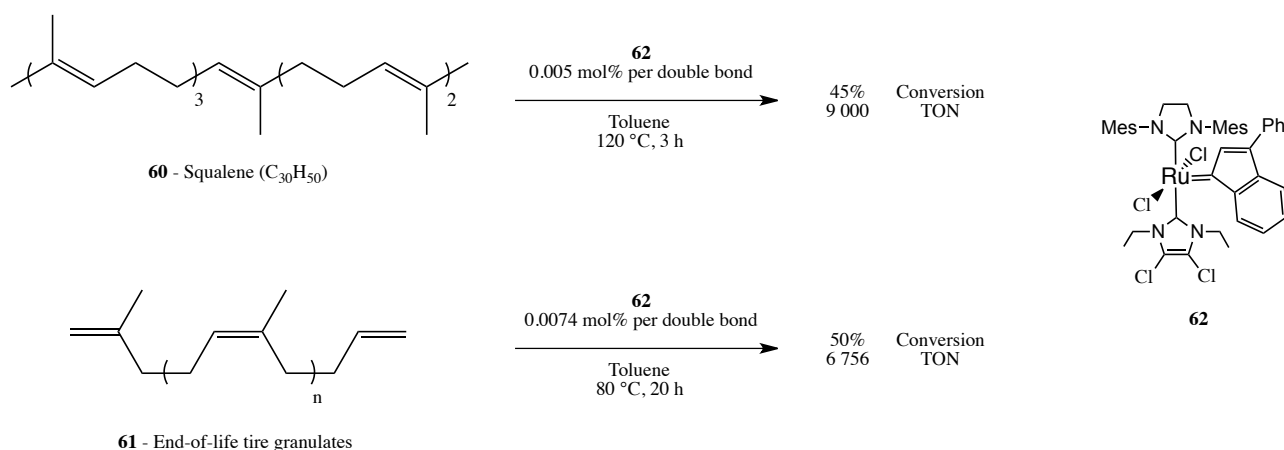
Scheme 33 - Fragmentation of a polyol macrolide by ethenolysis

⁶⁵ a) R. K. Trench, *Pure Appl. Chem.* **1981**, 53, 819. b) R. J. Blank, R. K. Trench, *Science*, 1985, 229, 656. c) R. Rowan, D. A. Powers, *Science*, **1991**, 251, 1348

⁶⁶ a) M. Kita, N. Ohishi, K. Konishi, M. Kondo, T. Koyama, M. Kitamura, K. Yamada, D. Uemura, *Tetrahedron*, **2007**, 63, 6241. b) C. Han, Y. Yamano, M. Kita, H. Takamura, D. Uemura, *Tetrahedron. Lett.* **2009**, 50, 5280. c) M. Akita, O. Ohno, C. Han, D. Uemura, *Chem. Rec.* **2010**, 10, 57. d) M. Akita, D. Uemura, *Chem. Rec.* **2010**, 10, 48

Natural rubber⁶⁷ although neglected compared to vegetable oils and fats represents a consequent source (9.7×10^6 t.) of useful chemicals such as biofuel. Plenio *et al.* presented an application of their new (NHC)(NHCewg)RuCl₂(CRR') complexes⁶⁸ for the challenging cross-metathesis between the trisubstituted double-bonds of natural rubber and ethylene. They found 0.1-0.01 mol% of complex **62** per double bond to cleave trisubstituted double bonds in natural rubber and squalene **60** with good conversions and good TONs, 6500.⁶⁹

With the same methodology, they performed the ethenolysis of end-of-life tire granulates **61** (vulcanized natural rubber)⁷⁰ known to be tough to manage with.⁷¹ They converted 50 % of the input mass into soluble oligomers of isoprene units (Scheme 34).



Scheme 34 - Ethenolysis of squalene and end-of-tire granulates by ethenolysis

Proteins are a remarkable and barely non exploited feedstock for the production of bulk chemicals.⁷² Scott and coworkers used phenylalanine **63** after its transformation with ammonia lyase (deamination)⁷³ for the production of both styrene **65** and acrylates by Hoveyda second

⁶⁷ M. B. Rodgers, D. S. Tracey and W. H. Waddelt, *Rubber World*, **2005**, 32

⁶⁸ T. Vorfalt, S. Leuthäuser, H. Plenio, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, 48, 5191

⁶⁹ S. Wolf, H. Plenio, *Green Chem.* **2011**, 13, 2008

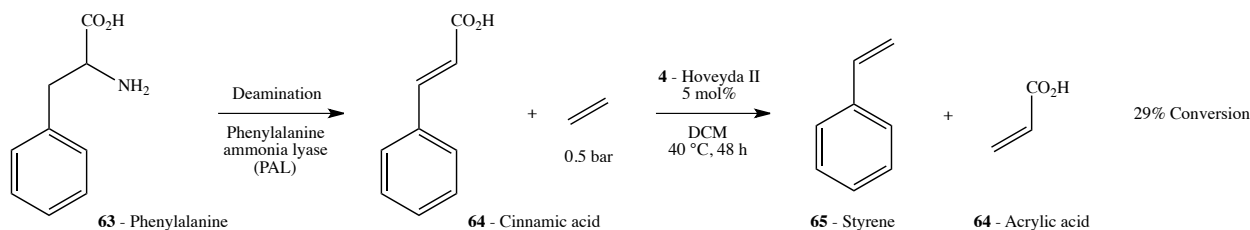
⁷⁰ a) http://pyreco.com/ETRMa2011_Scrap_Tyre_Report.pdf b) End of life tyres – A valuable resource with growing potential. European Tyre and Rubber Manufacturers Association, **2011**. <http://www.etrma.org>

⁷¹ S. Wolf, H. Plenio, *Green Chem.* **2013**, 15, 315

⁷² T. M. Lammens, PhD thesis, Wageningen University and Research Centre, **2011**, ISBN: 978-94-6173-023-7

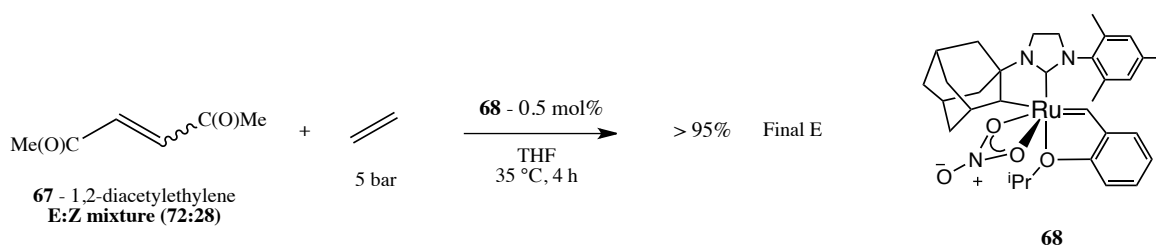
⁷³ a) A. L. Pometto III, D. L. Crawford, *Enzyme Microb. Technol.* **1981**, 3, 73. b) C. J. Easton, C. A. Hutton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1994**, 3545. c) T. Beuerle, E. Pichersky, *Anal. Biochem.* **2002**, 302, 305

generation catalyzed ethenolysis.⁷⁴ They discovered cinnamic acid **64** to be converted using 0,5 bar of ethylene (1 bar of nitrogen/ethylene mixture) with a conversion of 29 % (Scheme 35).



Scheme 35 - Styrene and acrylic acid arising from phenylalanine by ethenolysis

In 2013, Grubbs et *al.* applied the methodology described by Schrock and coworkers⁵² with *Z*-selective ruthenium-based complexes⁷⁵ and performed *Z*-selective ethenolysis of methyl oleate and various functionalized internal olefins for *E*-isomer enrichment (Scheme 36).⁷⁶



Scheme 36 - E-enrichment of E:Z mixture by *Z*-selective ethenolysis

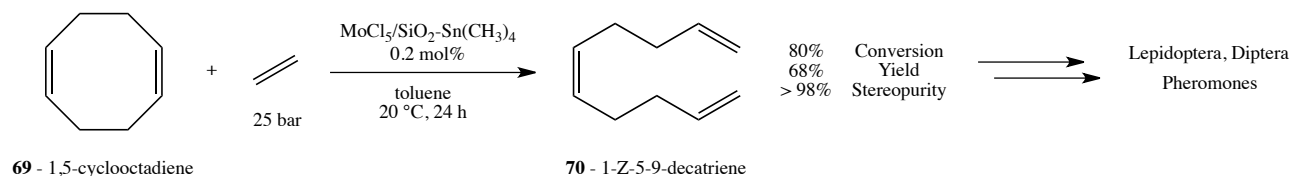
⁷⁴ a) J. Spekrijse, J. Le Nôtre, J. van Haveren, E. L. Scott, J. P. M. Sanders, *Green Chem.* **2011**, *14*, 2747. b) M. J. Burk, P. Pharkya, S. J. Van Dien, A. P. Burgard, C. H. Schilling, WO 2009/045637

⁷⁵ a) K. Endo, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8525. b) B. K. Keitz, K. Endo, P. R. Patel, M. B. Herbert, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 693

⁷⁶ H. Miyazaki, M. B. Herbert, P. Liu, X. Dong, X. Xu, B. K. Keitz, T. Ung, G. Mkrtumyan, K. N. Houk, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 5848

B. Heterogeneous catalysis

In 1999, Bykov *et al.* synthesized a Z-isomeric sex pheromone components⁷⁷ via ethenolysis of 1,5-cyclooctadiene **69**.⁷⁸ They used a supported $\text{MoCl}_5/\text{SiO}_2\text{-Sn}(\text{CH}_3)_4$ catalyst for this transformation with a conversion of 80 % and a stereoselectivity of 98,8 % for the 1-Z-5,9-decatriene **70** (Scheme 37).



Scheme 37 - Sex pheromones synthesis from 1,5-cyclooctadiene by ethenolysis

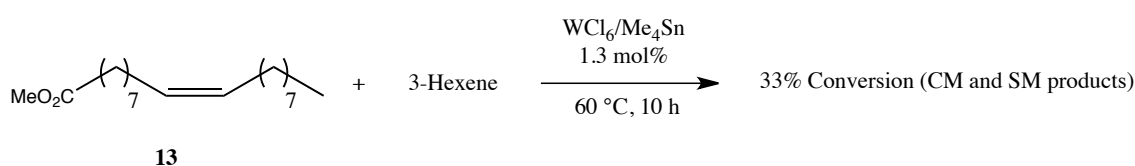
⁷⁷ a) *Comprehensive Natural Products Chemistry*. Editor. K. Mori, 8, Pergamon Press, **1998**. b) Lepidopteran pheromones fact sheet : http://www.epa.gov/opp00001/chem_search/reg_actions/registration/fs_G-113_01-Sep-01.pdf (accessed 10/2/2012)

⁷⁸ V. I. Bykov, T. A. Butenko, E. B. Petrova, E. S. Finkelshtein, *Tetrahedron*, **1999**, 55, 8249

IV. Alkenolysis applied to renewable resources

A. Tungsten catalyst

Boelhouwer and coworkers were the first to perform the cross-metathesis of oleochemicals with a simple alkene for the synthesis of their homologues. With the help of $\text{WCl}_6/\text{Me}_4\text{Sn}$ catalyst, methyl oleate **13** with 3-hexene were converted up to 33 % (Scheme 38).^{12b,79}



Scheme 38 - First alkenolysis of methyl oleate

B. Ruthenium catalysts

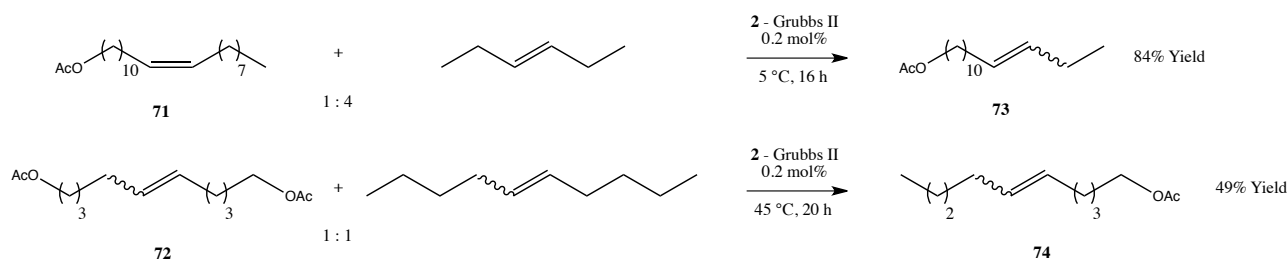
Cleavage of internal olefins was explored by Pederson *et al.* for the synthesis of the major components of the Peach Twig Borer and Omnivorous Leafroller pheromones. They first used Grubbs second generation catalyst to shorten internal double bond containing compounds, using 3-hexene and 5-decene, at 5 °C to lower the side-products amounts.⁸⁰

More than 10 years after, Grubbs and Pederson performed Z-selective cross-metathesis using seed-oil derived alcohols with 1-hexene and 1-butene as cross-metathesis partners for the concise syntheses of insect pheromones (Scheme 39a et 39b).⁸¹

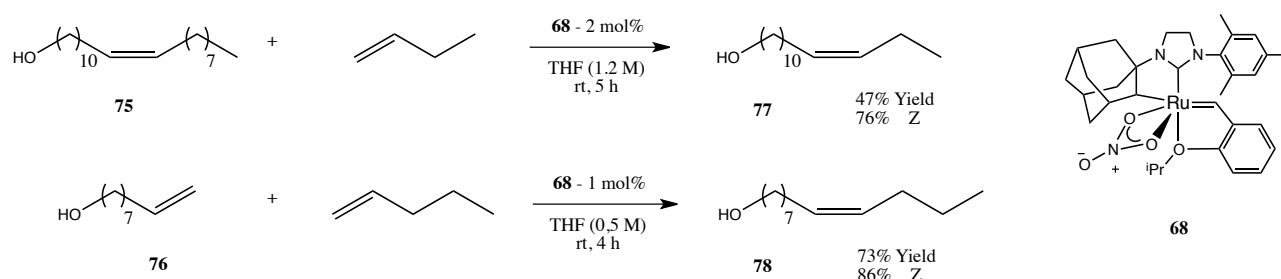
⁷⁹ a) P. B. Van Dam, M. C. Mittelmeijer, C. Boelhouwer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 1221. b) P. B. Van Dam, M. C. Mittelmeijer, C. Boelhouwer, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1974**, 51, 389

⁸⁰ R. L. Pederson, I. M. Fellows, T. A. Ung, H. Ishihara, S. P. Hajela, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 728

⁸¹ a) M. B. Herbert, V. M. Marx, R. L. Pederson, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 328. b) R. L. Pederson, R. H. Grubbs, *U.S. Patent* 6 215 019, **2011**



Scheme 39a - Alkenolysis of acetate derived from jojoba oil



Scheme 39b - Alkenolysis of alcohol derived from seed oil

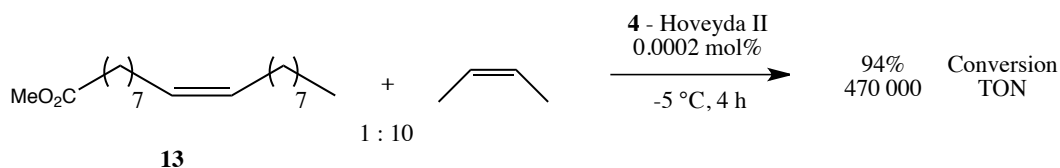
In 2005, Patel and coworkers presented the cross-metathesis of triglycerides with liquid 2-butene at -5°C and showed high conversion and excellent productive TONs (> 90000), using Hoveyda II catalyst **4**.⁸² 2-butene as cross-metathesis partner involves a ruthenium ethylidene complexes that are significantly more stable than methylidene analogues. The triglycerides that exhibit the best TONs are C18:1 containing fatty acid such as triolein (100 %).

In 2006, they extended their system to the use of natural oils and reported effective TONs up to 470000 with sufficient quality of methyl oleate **13** (triple distillation).⁸³

Grubbs-type catalysts were found to be ineffective for this transformation, Grubbs I has not a good activity with 1,2 disubstituted olefins and Grubbs II is probably not initiated at this low temperature (Scheme 40).

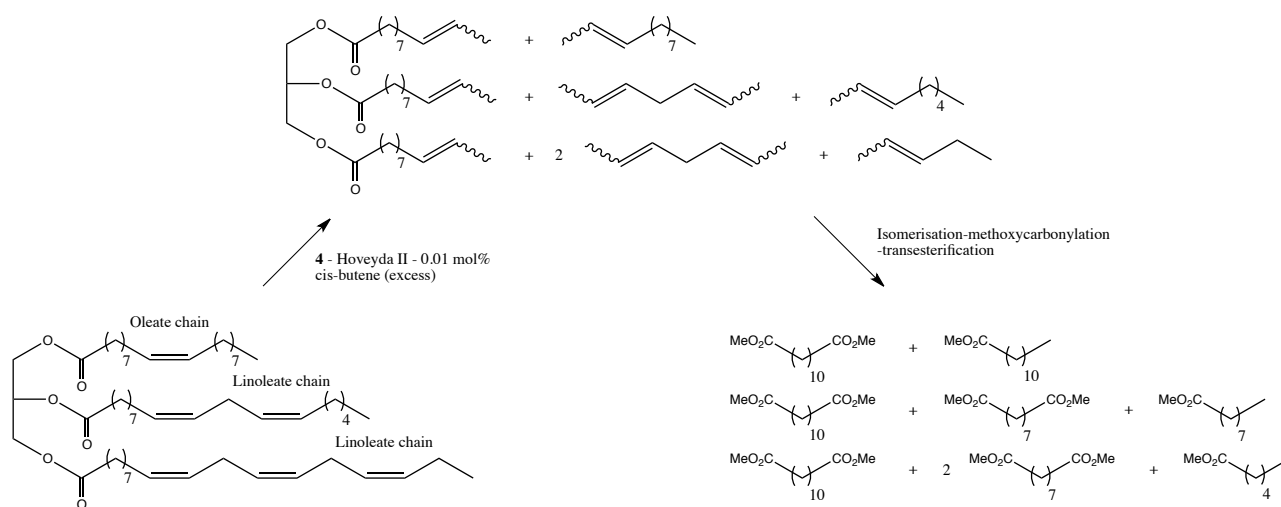
⁸² J. Patel, J. Elaridi, W. Roy Jackson, A. J. Robinson, A. K. Serelis, C. Such, *Chem. Commun.* **2005**, 5546

⁸³ J. Patel, S. Mujcinovic, W. R. Jackson, A. J. Robinson, A. K. Serelis, C. Such, *Green Chem.* **2006**, 8, 450



Scheme 40 - Butenolysis of methyl oleate with high TONs

One other successful application of butenolysis is the preparation of terminal oxygenates from renewable natural oils by a one-pot metathesis-isomerisation-methoxycarbonylation-transesterification reaction sequence.⁸⁴ Butenolysis helps for the formation of 1-methyl substituted internal alkenes that are good candidates for the highly selective and high yielding palladium catalyzed isomerization-methoxycarbonylation⁸⁵ developed by Cole-Hamilton and coworkers (Scheme 41).



Scheme 41 - Preparation of terminal oxygenates assisted by butenolysis

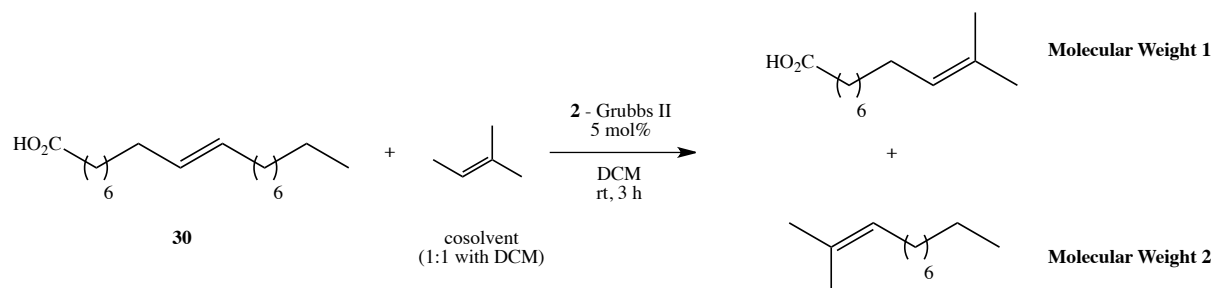
In 2011, Kim and Oh presented a new derivatization method, using cross-metathesis with 2-methyl-2-butene, for a simple determination of double bond positions in long chain olefins.⁸⁶ The

⁸⁴ Y. Zhu, J. Patel, S. Mujcinovic, W. R. Jackson, A. J. Robinson, *Green Chem.* **2006**, *8*, 746

⁸⁵ C. J. Rodriguez, D. F. Foster, G. R. Eastman, D. J. Cole-Hamilton, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 878

⁸⁶ Y. Kwon, S. Lee, D.-C. Oh, S. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8275

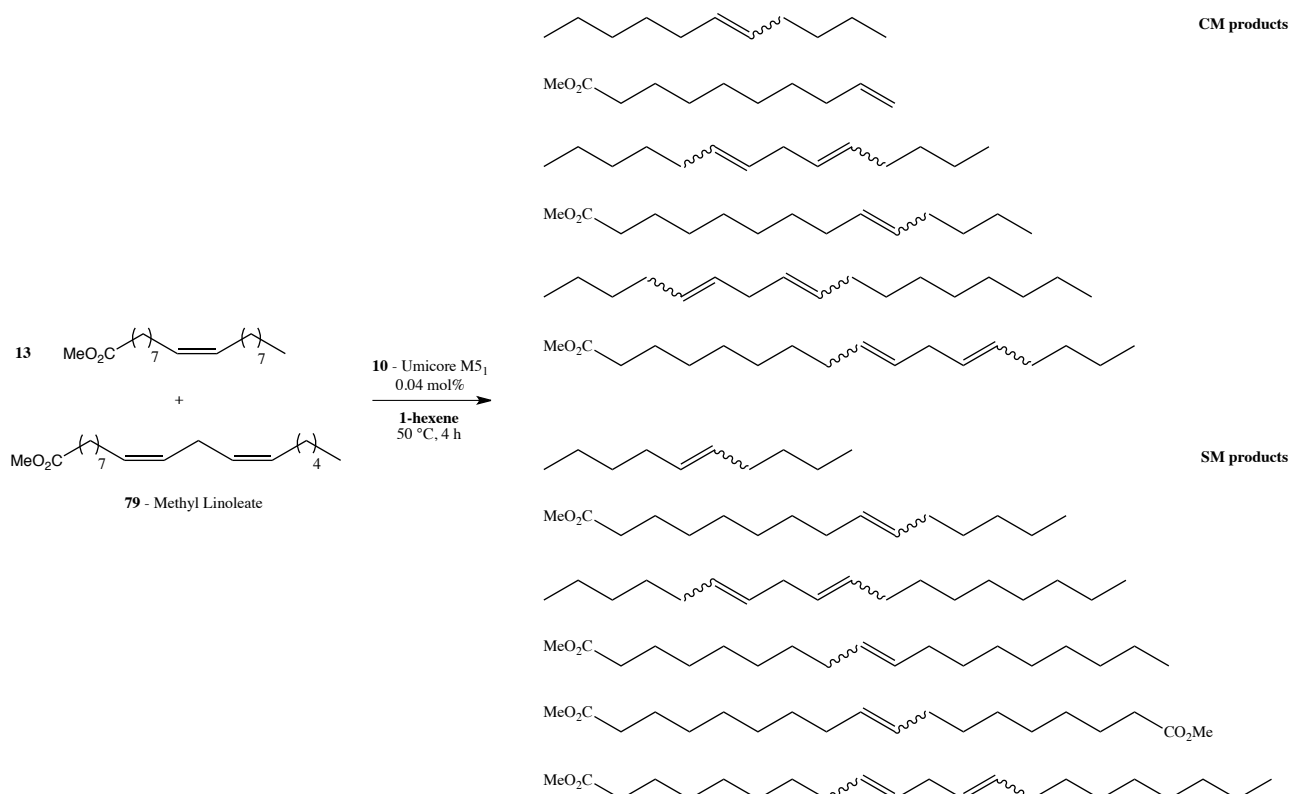
new products are suitable for GC/MS analyses where molecular mass changes help to determine the position of the double bond of the starting materials. It is noteworthy that the unsymmetrical cross-metathesis partner only gives prenyl terminated products under these conditions (Scheme 42).



Scheme 42 - Determination of double bond position assisted by alkenolysis

As a strategy to lowering the boiling point curve of biodiesel, Meier and Montenegro used the cross-metathesis reaction with 1-hexene.⁸⁷ They found Umicore M5₁ **10** to be the most efficient catalyst for these transformations and the amount of 1-hexene to modify the boiling curve property of the biodiesel by directly affecting the products distribution (Scheme 43).

⁸⁷ R. E. Montenegro, M. A. R. Meier, *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.* **2012**, 114, 55



Scheme 43 - Alkenolysis for a lower boiling point curve of biodiesel

In 2012, Pederson and Schrodi added a new stone in the field of olefin metathesis for the synthesis of terminal alkenes from fatty acid methyl esters (FAMES).⁸⁸ For their study, they used the common methyl oleate and more interestingly a chemical arising from biodiesel feedstock, soybean oil FAME **80**. They performed a wide range of cross-metathesis reactions between soybean oil FAME and several simple alkenes (ethylene, 1-octene, propylene, 1-butene). Ethenolysis showed to be limited using Grubbs first generation catalyst with a TON of 1985 but using 1-octene, propylene or 1-butene, they succeeded to perform reactions with high TONs, respectively 15400 (Grubbs 2nd generation), 20134 and 7840 (second generation Grubbs dimethyl vinyl alkylidene **81**).⁸⁹ The effect of Magnesol^{®90} pre-treatment⁹¹ of soy FAME on the propenolysis was studied, Pederson and

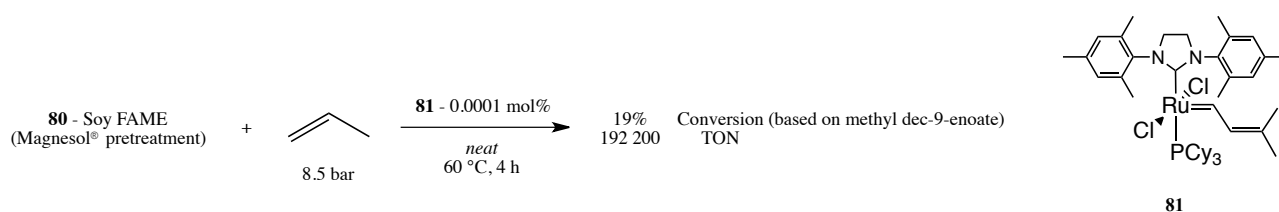
⁸⁸ a) A. Nickel, T. Ung, G. Mkrtumyan, J. Uy, C. W. Lee, D. Stoianova, J. Papazian, W.-H. Wei, A. Mallari, Y. Schrodi, R. L. Pederson, *Top. Catal.* **2012**, 55, 518. b) Y. Schrodi, R. L. Pederson, H. Kaido, M. J. Tupy, WO 2008/046106

⁸⁹ A. K. Chatterjee, J. P. Morgan, M. Scholl, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3783

⁹⁰ Synthetic hydrated magnesium acid silicate, L. Caldwell, *U. S. Patent* : **1937** 2 076 545

⁹¹ Treatment of cooking oils and fats, W. J. Mulflur, J. R. Munson, *U. S. Patent* : **1987** 4 681 768

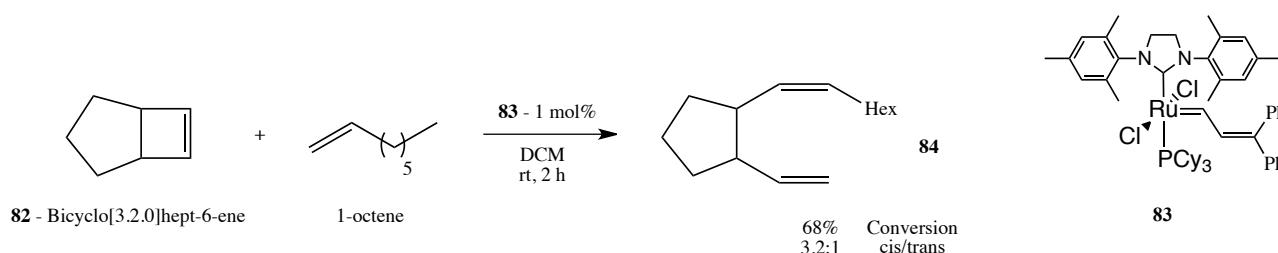
Schrodi believed that ruthenium metathesis complexes can be affected by substrate impurities that might stoichiometrically inhibit the catalyst. This purification permits to still observe a moderate conversion of the feed, under a catalyst loading of 10 ppm and it provides excellent TONs up to 200000 (192200 at 1 ppm of second generation Grubbs dimethyl vinyl alkylidene) (Scheme 44).



Scheme 44 - Propenolysis of Soy FAME with high TONs

V. Alkenolysis applied to other chemicals

Snapper *et al.* developed a selective ring-opening cross metathesis of cyclobutene derivatives with simple alkenes for the short synthesis of multifidene⁹², a brown algae pheromones.⁹³ This reaction is catalyzed by the second generation $(\text{CY}_3\text{P})_2\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHCH}=\text{CPh}_2$ **83** catalyst.⁹⁴ and gave the *cis* compounds as major products with little or no self-metathesis byproducts (Scheme 45).



Scheme 45 - Ring opening cross-metathesis with 1-octene

Since cystine dicarba analogues (Figure 2) were shown to be biologically active⁹⁵, cross-metathesis with simple alkenes represent a good method to facilitate their selective synthesis.^{9b} This work on isosteric units of cystine bridges is the direct application of the work on butenolysis.^{85,86} Butenolysis was found to be the best tool for the olefin metathesis with prenyl olefin containing amino acids derivatives with 100 % conversion (Scheme 46).



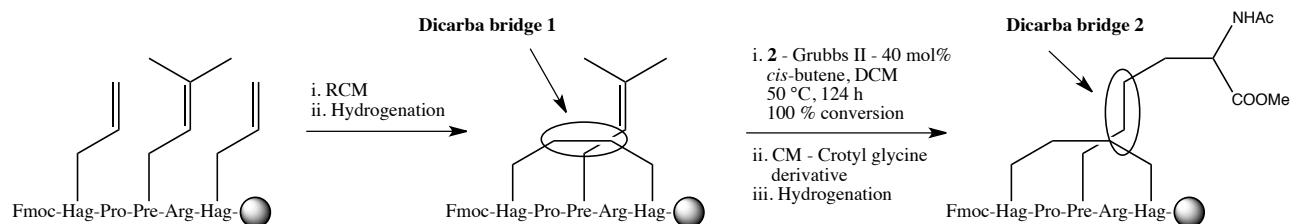
Figure 2 - Cystine and dicarba analogues

⁹² D. G. Müller, *Pure Appl.* **1979**, *51*, 1885

⁹³ M. L. Randall, J. A. Tallarico, M. L. Snapper, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9610

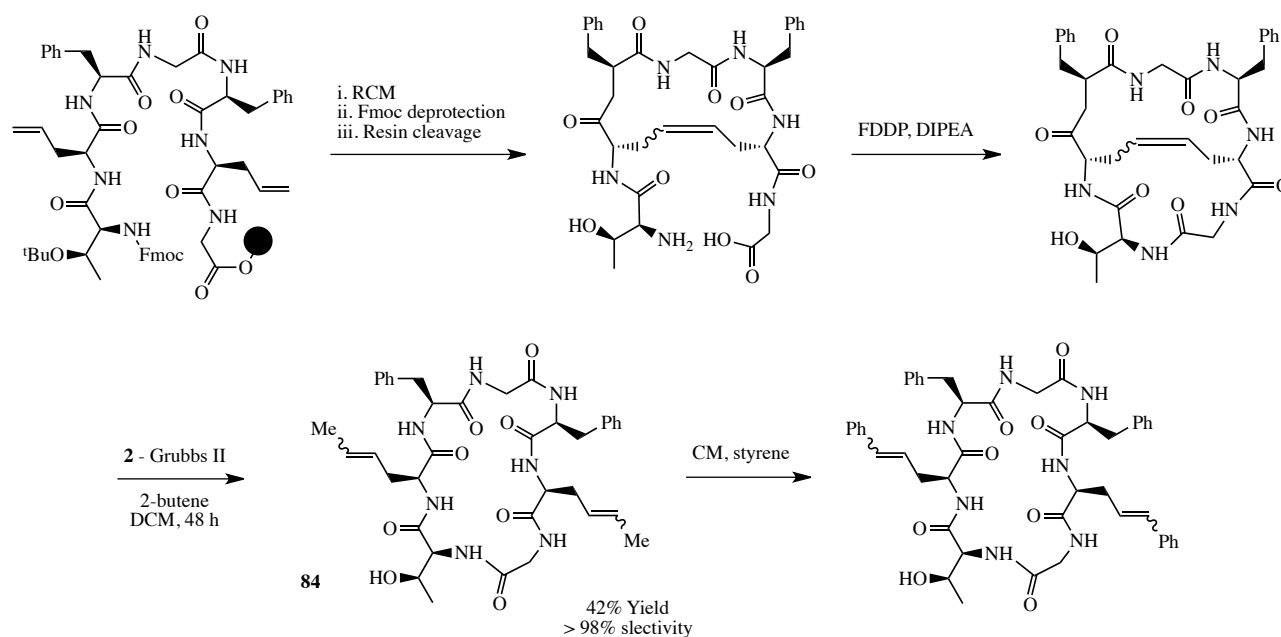
⁹⁴ S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974

⁹⁵ P. Grieco, P. Campiglia, I. Gomez-Monterrey, T. Lama, E. Novellino, *Synlett.* **2003**, 2216



Scheme 46 - Deprotection of prenyl group by butenolysis for the selective synthesis of dicarba analogues

Cross-metathesis with simple alkenes can assist head to tail synthesis of cyclic peptides.⁹⁶ Robinson and coworkers performed a first cross-metathesis to place one amino group and one carboxylic group closer to undergo a peptide cyclisation. Then, cross-metathesis with 2-butene was implemented to produce the final macrocycle **84** (Scheme 47).⁹⁷



Scheme 47 - ROM promotes by cross-metathesis with 2-butene

⁹⁶ G. C. Barrett, J. S. Davies, *Amino Acids, Pept., Proteins*, **2003**, 34, 149

⁹⁷ J. Illesinghe, C. X. Guo, R. Garland, A. Ahmed, B. van Lierop, J. Elaridi, W. Roy Jackson, A. J. Robinson, *Chem. Commun.* **2009**, 295

VI. Mechanistical and computational studies

Cross-metathesis reactions with ethylene and plant oils derivatives are often limited due to poor catalyst activities and turnovers. Metal-methylidene species are known to be critical and least stable intermediates in metathesis reactions, not only in ethenolysis, and difficult to isolate. As a consequence, a few papers report the decomposition and longevity of methylidene moieties.

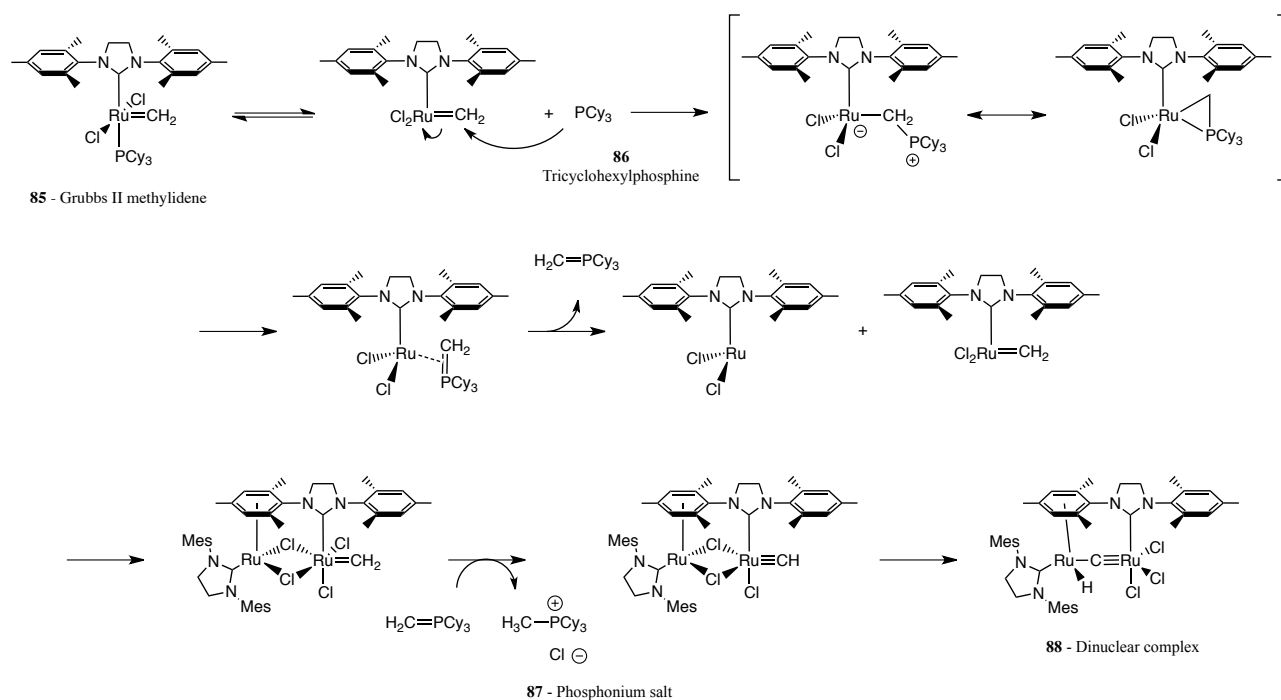
In 1999, Grubbs *et al.* presented the half-life of some metathesis relevant complexes. It was shown that under similar condition (55 °C, in toluene, [] 0.025 M), the methylidene complex (PCy₃)₂Cl₂Ru=CH₂ **100** has a half-life of 40 minutes whereas the ethylidene (PCy₃)₂Cl₂Ru=CH₂CH₃ and benzylidene (PCy₃)₂Cl₂Ru=CHPh are much more stable with half-lives of 8 hours and 8 days, respectively.⁹⁸ They found that bis-phosphine methylidenes decomposition involve dissociation of a phosphine followed by an unimolecular decomposition since no ethylene was formed, following a first order kinetic. They were not able to isolate or identify the unknown products.

Also, to simplify the investigation, they synthesized a triisopropylphosphine analog of (PCy₃)₂Cl₂Ru=CH₂ **100** and surprisingly found a half-life of 8 min at 55°C. As a matter of fact, it seems that minor modifications can dramatically affect the stability of the metathesis intermediates.

5 years later, the same group showed that second generation catalyst were more thermally stable as complex **85** displayed a half-life of 5 h 40 min. They also reported the first well-characterized decomposition products in benzene (Scheme 48).⁹⁹

⁹⁸ M. Ulmann, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 7202

⁹⁹ S. H. Hong, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7414



Scheme 48 - Thermal bimolecular decomposition of (NHC)(PCy₃)Cl₂Ru=CH₂

They proposed free phosphine **86** to decompose the methyldene complex via a nucleophilic attack on the methyldene carbon generating a new dinuclear ruthenium complex **88** and a phosphonium salt **87**.

The new dinuclear ruthenium complex involves complete loss of phosphine ligand with a bridging carbide between the two ruthenium centers, a hydride ligand and a η^6 -binding of one ruthenium on a mesityl group bearing by the second ruthenium.

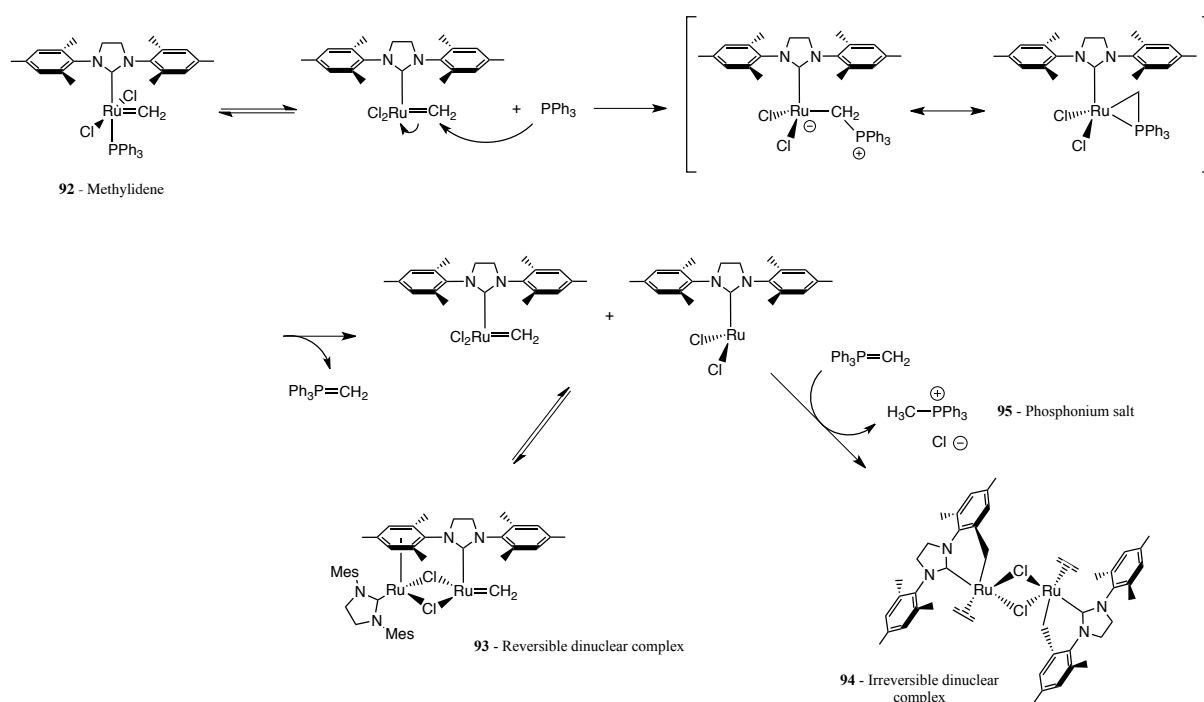
The hydride on the first ruthenium might be responsible for undesired side reactions, especially alkene isomerization.¹

In 2006, Wagener and coworkers did a survey on isomerization during olefin metathesis and found the Ru-H species arising from the thermal decomposition of Ru=CH₂ did not promote isomerization reactions.¹⁰⁰ They suggested the isomerization process required more than the Ru=CH₂ decomposition moiety and involved more a synergetic effect between methyldene decomposition

¹⁰⁰ F. C. Courchay, J. C. Sworen, I. Ghiviriga, K. A. Abboud, K. B. Wagener, *Organometallics*, **2006**, 25, 6074

and degenerate pathways of cyclobutanes derivating from the active complex as Forman et al. suggested.¹⁰¹

Later, Grubbs and coworkers investigated the decomposition of triphenylphosphine containing catalysts in the presence of ethylene, in different solvents, and they found the major product, in methylene chloride, to be a reversible dinuclear complex **93** that generates metallacycle at -40 °C in the presence of ethylene (triphenylphosphine containing Grubbs II cannot).^{6b} This complex was assumed to be an intermediate in the mechanism proposed in 2004 but never isolated so far.¹⁰⁴ In toluene, they isolated another dinuclear complex **94** in up to 70 % yield, arising from the *ortho*-methyl C-H activation of NHC ligands of both ruthenium centers in the presence of methylenetriphenylphosphine **95** as a base (Scheme 49).



Scheme 49 - Decomposition of (NHC)(PPh₃)Cl₂Ru=CH₂

¹⁰¹ W. J. van Rensburg, P. J. Steynberg, W. H. Meyer, M. M. Kirk, G. S. Forman, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14332

The pathway showed in scheme 49 could be explained by the weaker basicity and less steric hindrance of the triphenylphosphine compared with the tricyclohexylphosphine.

The decomposition of phosphine-free catalysts was also studied with thermally stable Hoveyda II catalyst (half-life at 55 °C, over a month) in presence of ethylene and analytical data underline the formation of two hydride species that were not identified. It tends to demonstrate other decomposition routes are worth considering in phosphine-free conditions.

Maughon *et al.* reported fundamental mechanistic studies of methyl oleate ethenolysis with the first generation Grubbs catalyst **1**.^{6a,102} Preliminary laboratory studies showed a high selectivity for the ethenolysis products at low conversion before it decreased at higher conversion. They also observed a high initial rate (TOF 1,4/s) decreasing after 2 hours of reaction. The computational studies verified the experimental data, showing high initial rates at low catalyst loading (TOF up to 6,7/s) and a selectivity above 94 % when the conversion is below 50 %. The decreasing selectivity is explained by the increased contribution of the terminal olefins self-metathesis reactions. Ethylene pressure (from 1 to 17 bar) affected the conversion (from 56 to 82 %) and the selectivity (> 96 %) but not initial rates, the reaction is not described as first order with ethylene concentration.

This group confirmed the conversion of internal olefins to alkylidene and that their *cis/trans* isomerization influence the product distribution as it is also the case for the regeneration of ruthenium methylidene moieties with ethylene. However, there are reactions that do not influence the product distribution. Neither ethylene nor terminal olefins reactions with methylidene species can affect the final products. Furthermore, the degenerate metathesis of alkylidene with terminal olefin will not impact the final product as well.

The general observations of this fundamental mechanistic studies are that *cis*-olefins react faster than *trans*-olefins and *cis*-olefins allow the metallacycle to open more easily due to steric strain. The kinetic product of all reactions was found to be the alkylidene rather than the methylidene. A high degree of substitution on the metallacycle tends to destabilize it, relative to the unbound reactants.

¹⁰² a) Z. Lyzenko, B. R. Maughon, J. Bicerano, K. A. Burdett, C. P. Christenson, C. H. Cummins, M. L. Dettloff, J. M. Maher, A. K. Schrock, P. J. Thomas, R. D. Varjian, J. E. White, WO **2003/093215**. b) T. H. Newman, C. L. Rand, K. A. Burdett, B. R. Maughon, D. L. Morrison, E. P. Wasserman, *U.S. Patent* 7 119 216 **2003**. c) E. S. Olson, US **2010/0145086**

For 16e complexes, methyldiene form is predominant. For 14e complexes, the equilibrium is skewed toward the side of the alkylidene. The catalyst is inhibited by the increasing concentration of terminal olefins that, after ethylene, bind more strongly to the metal centre for π -complexation than internal olefins, reducing the amount of available ruthenium. In addition, the ruthenium alkylidene shift toward Ruthenium methyldiene raises the rate of catalyst decomposition.

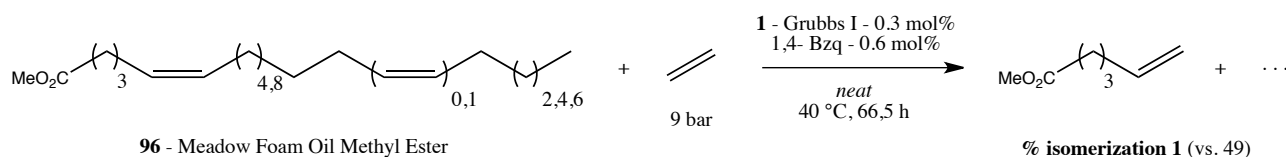
Other groups investigated ruthenium-methyldienes behavior *in situ*. Delaude and coworkers published a study¹⁰³ on mixed isobutylphobane/N-heterocyclic carbene ruthenium indenylidene complexes and demonstrated that Umicore M2 catalyst **7**, in the presence of ethylene, formed rapidly a methyldiene moiety (up to 45 % concentration) and then decomposed by a bimolecular pathway. To the contrary, the isobutylphobane complex just afforded 2 % of the related methyldiene species during 3 days after an induction period of 9 hours. It showed the particular robust behavior and slow initiation of phoban catalysts.

The prevention of undesirable isomerization during olefin metathesis is a key point for product distribution, yield and to avoid the difficult separation of position isomers. Depending on the substrate and the catalyst, ethenolysis can suffer from double bond migrations and limits its industrial application.^{1a} Grubbs *et al.* found 1,4-benzoquinone (10 mol% additive) to reduce drastically the isomerization in the cross-metathesis of meadowfoam oil methyl ester **96** and 11-eicosenyl acetate with ethylene from 49 % to 1% and from 30 % to 1 %, respectively (Scheme 50).¹⁰⁴ Previously, some groups reported the reduction of quinones into hydroquinones in the presence of ruthenium hydride species.¹⁰⁵ Grubbs noticed, by ¹H NMR, the formation of 1,4-hydroquinone and no trace of ruthenium hydrides. They think benzoquinone may avoid the formation of ruthenium hydrides or react with metal hydrides from the decomposition of metathesis catalysts, reported as olefin migration complexes. A screening of benzoquinone derivatives showed electron-deficient benzoquinones to be more effective in preventing isomerization.

¹⁰³ X. Sauvage, G. Zaragoza, A. Demonceau, L. Delaude, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 1934

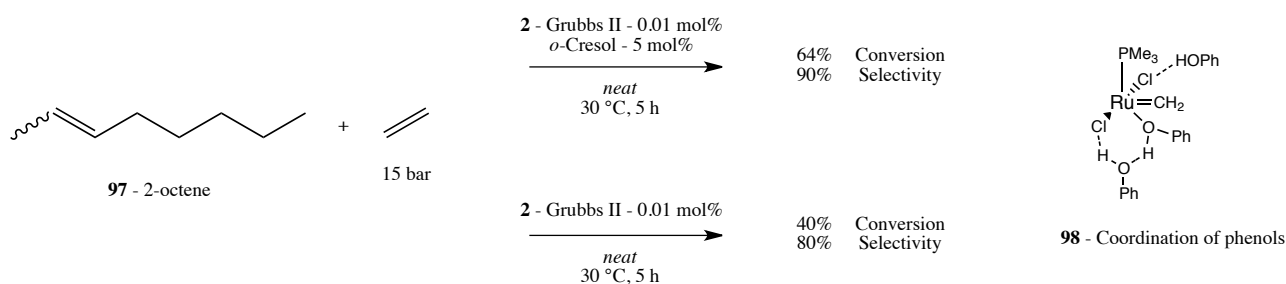
¹⁰⁴ S. H. Hong, D. P. Sanders, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17160

¹⁰⁵ a) J. Bäckvall, R. L. Chowdhury, U. Karlsson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 473. b) G. Csjermyik, A. H. Ell, L. Fadini, B. Pugin, J. Bäckvall, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1657



Scheme 50 - Suppression of undesirable isomerization with 1,4-benzoquinone as additive

In the research toward eliminating olefin isomerization, Forman and coworkers already developed Grubbs-type catalysts bearing a Phoban ligand.¹⁹ They also studied the beneficial effect of low concentrations of phenol in cross-metathesis reactions.¹⁰⁶ Ethenolysis of 2-octene **97** with and without phenol were tested and proved the use of phenol extended catalyst lifetime, gave better conversion and reduced isomerization. They proposed a structure **98** for coordination of phenol to the active catalyst intermediate (Scheme 51).



Scheme 51 - Phenol additives for enhanced cross-metathesis reactions

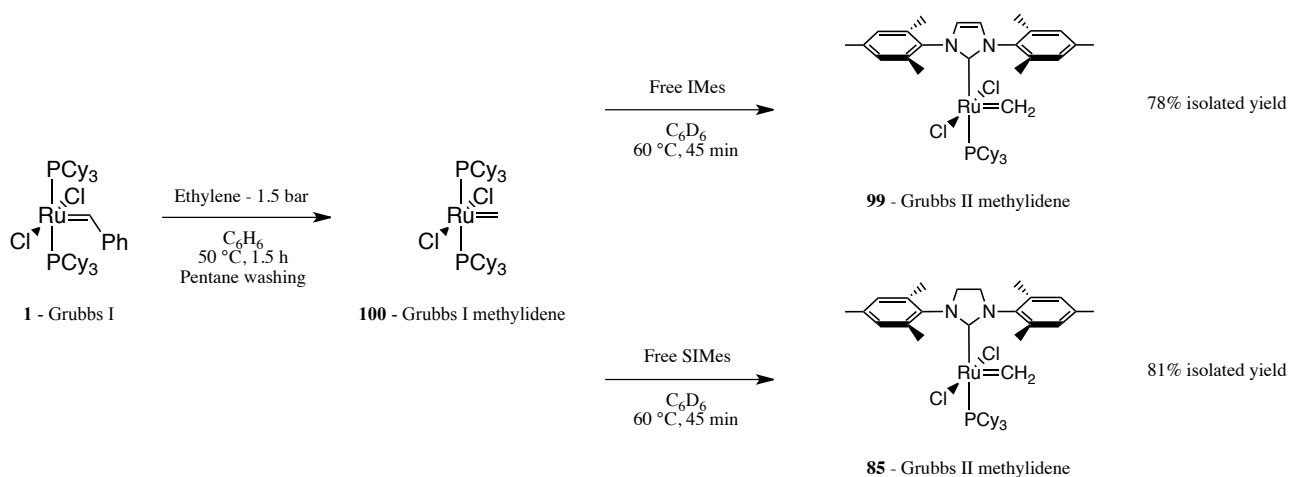
Notwithstanding the general trend showing second generation Grubbs methylidenes as unstable and non easily isolable intermediates^{8b}, Fogg et *al.* described a strategy for high-yield synthesis of second generation Grubbs methylidene catalysts.¹⁰⁷ Under controlled inert atmosphere in glovebox, they first synthesized a clean first generation Grubbs methylidene **85** in 85 % yield (first generation methylidene synthesis, as shown by Grubbs, is contaminated with Grubbs I **1**)¹⁰⁸ and they

¹⁰⁶ G. S. Forman, A. E. McConnell, R. P. Tooze, W. J. van Rensburg, W. H. Meyer, M. M. Kirk, C. L. Dwyer, D. Wynand Serfontein, *Organometallics*, **2005**, 24, 4528

¹⁰⁷ J. A. M. Lummiss, N. J. Beach, J. C. Smith, D. E. Fogg, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, 2, 1630

¹⁰⁸ P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100

performed the exchange of one phosphine with free NHC ligands (IMes, SIMes). IMes methylidene **99** and SIMes methylidene **85** were obtained with 78 and 81 % isolated yield, respectively (Scheme 52).



Scheme 52 - Synthesis of second generation Grubbs methylenes

VII. Conclusion

Cleavage of internal olefins by cross-metathesis with simple alkenes has shown to be concomitant with the development of well-defined metathesis catalysts with a particular attention to robust and efficient ruthenium complexes.

It should be noted that the essential part of this bibliographic chapter concerns the use of FAMES and more generally bioresources and derivatives that fit the actual trend for the transformation of biomass for a sustainable chemistry.

Mechanistical and computational studies helped to look deeper into catalysis cycles and to better understand the role and stability of intermediates. In particular, it was shown that ruthenium-alkylidene tend to be more stable than ruthenium-methylidene complexes. As a result, alkenolysis seems to offer many advantages (methylidene-free conditions, no high-pressure vessels, high TONs) over ethenolysis if only a typical chain length and a terminal olefin is not required.

To cleave an internal olefin, the best conditions for the highest TONs would require a high purity of the starting material and Hoveyda II catalyst to promote a butenolysis with *cis*-2-butene.

A part of the work presented in this PhD thesis includes ethenolysis and alkenolysis reaction for the transformation of renewable resources, inspired by some works presented in this bibliographic chapter.

Chapitre 2

Métathèse de dérivés d'acides gras insaturés

I. Introduction

Les corps gras tels que les huiles végétales et les graisses animales sont un important réservoir de matières premières renouvelables pour les industries chimiques. Les progrès remarquables réalisés, ces dernières années, en terme de synthèse organique, catalyse ou dans le domaine des biotechnologies ont permis une valorisation de ces corps gras pour des applications en production de matières premières renouvelables ainsi qu'en produits dits de «niches» à fortes valeurs ajoutées.

Les réactions classiques dans les industries oléochimiques s'intéressent, le plus souvent, à la fonctionnalité ester des huiles¹ comme l'illustre l'hydrolyse des triglycérides en acide gras et en glycérol,² ou bien encore la transestérification de ces mêmes triglycérides en esters méthyliques d'acides gras (FAMES).³

L'oléochimie donne accès à un large panel de produits tels que les carburants (biodiesel)⁴, des surfactants⁵ mais aussi des lubrifiants.⁶ Le glycérol produit au cours de ces processus est aussi valorisé et permet la synthèse de molécules d'intérêt comme le propanediol, l'acide acrylique ou l'épichlorhydrine.⁷

Les triglycérides peuvent contenir différents acides gras insaturés, de configuration *cis*, les plus communs sont l'acide oléique et l'acide linoléique. On rencontre, dans de moindres proportions,

¹ H. Baumann, M. Bühler, H. Fochem, F. Hirsinger, H. Zobelein, J. Falbe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 41

² "Fatty Acids": D. J. Anneken, S. Both, R. Christoph, G. Fieg, U. Steinberner, A. Westfechtel, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Online Ed. Wiley-VCH, Weinheim, **2006**

³ a) J. Otera, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1449. b) L. C. Meher, D. Vidya Sagar, S. N. Naik, *Renew. Sust. Energy Rev.* **2006**, 10, 248. c) D. Y. C. Leung, X. Wu, M. K. H. Leung, *App. Energy*, **2010**, 87, 1083

⁴ a) G. Knothe, J. Krah, J. van Gerpen, *The Biodiesel Handbook*, AOCS Press, **2005**. b) J. A. Melero, J. Iglesias, G. Morales, *Green Chem.* **2009**, 11, 1285. c) S. Lestari, P. Mäki-Arvela, J. Beltramini, G. Q. Max Lu, D. Y. Murzin, *ChemSusChem*. **2009**, 2, 1109

⁵ a) "Surfactants": Kurt Kosswig, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Online Ed. Wiley-VCH, Weinheim, **2000**. b) M. R. Infante, L. Pérez, M. C. Moran, R. Pons, M. Mitjans, M. P. Vinardell, M. T. Garcia, A. Pinazo, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2010**, 112, 110

⁶ a) H. Wagner, R. Luther, T. Mang, *Appl. Catal. A* **2001**, 221, 429. b) M. P. Schneider, *J. Sci. Food Agric.* **2006**, 86, 1769

⁷ a) Y. Gu, F. Jérôme, *Green Chem.* **2010**, 7, 1127. b) C.-H. Zhou, J. N. Beltramini, Y.-X. Fana, G. Q. Lu, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 527. c) A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner, *Green Chem.* **2008**, 10, 13. d) F. Jérôme, Y. Pouilloux, J. Barrault, *ChemSusChem*. **2008**, 1, 586. e) M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. Della Pina, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4434

l'acide linoléique, l'acide érucique et l'acide ricinoléique. Ces triglycérides sont extraits de plantes oléagineuses et se retrouvent, par exemple, dans l'huile d'olive, l'huile de colza et l'huile de ricin.

Jusqu'à récemment, la chimie riche et variée relative aux alcènes n'a été que très peu appliquée aux dérivés d'acides gras présentant des doubles liaisons carbone-carbone, on note toutefois quelques exemples comme des réactions d'hydrogénation, d'ozonolyse ou d'époxydation.⁸

Depuis quelques années, la métathèse des oléfines est devenu le principal outil de transformation en oléochimie.⁹ Cette avancée significative s'explique par le développement de catalyseurs particulièrement actifs et tolérants de nombreux groupements fonctionnels permettant de transformer des composés gras fonctionnalisés avec de faibles charges catalytiques.

La métathèse des ressources renouvelables a permis une nouvelle approche pour la synthèse de monomères et de matières premières pour l'industrie chimique comme le montre la réaction d'éthénolyse, développée exhaustivement dans le Chapitre 1. La métathèse des oléfines a également montré son intérêt pour la synthèse de polymères avec, principalement, la réaction de métathèse de diènes acycliques (ADMET).¹⁰

Dans ce champ de recherche, la métathèse croisée entre des dérivés d'acides gras et des oléfines courtes activées ou non activées a été le sujet d'intenses investigations par des groupes de recherche, ces dernières années. La métathèse croisée avec des oléfines simples non activées ayant été traitées dans le Chapitre 1, nous nous intéresserons, dans cette introduction, aux oléfines activées comme partenaires de métathèse.

En 2007, Meier et *al.* ont développé la synthèse de α,ω -diesters par métathèse croisée entre des FAMES et l'acrylate de méthyle (Schéma 1).¹¹ Le catalyseur de Hoveyda 2 - 4, utilisé avec une faible charge (0,2 mol%), a permis d'obtenir des conversions totales avec de bonnes sélectivités en l'absence de solvant. Les produits obtenus ont des applications potentielles pour la synthèse de polyesters ou de polyamides.

⁸ a) A. Köckritz, A. Martin, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2008**, 110, 812. b) Z. S. Petrovic, *Polym. Rev.* **2008**, 48, 109. c) A. F. Perez-Cadenas, F. Kapteijn, M. M. P. Zieverink, J. A. Moulijn, *Catal today*, **2007**, 128, 13

⁹ A. Rybak, P. A. Fokou, M. A. R. Meier, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2008**, 110, 797

¹⁰ T. W. Baughman, K. B. Wagener, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, 176, 1

¹¹ A. Rybak, M. A. R. Meier, *Green Chem.* **2007**, 9, 1356

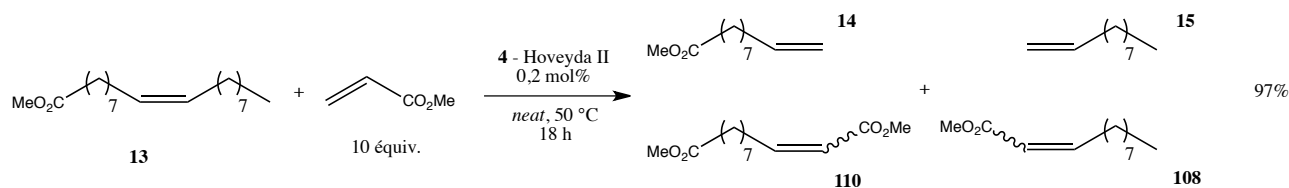


Schéma 1 - Métathèse croisée entre l'oléate de méthyle et l'acrylate de méthyle

La synthèse de ω -cyanoesters, précurseurs de polyamides, a été décrite au laboratoire (Schéma 2).¹² Avant ces travaux, l'utilisation de l'acrylonitrile comme partenaire de métathèse croisée avait été expérimentée avec un catalyseur de Schrock¹³ ainsi qu'avec le catalyseur de seconde génération Grubbs II - 2,¹⁴ ne permettant que des rendements limités avec l'utilisation de quantité importante de catalyseur (5 mol%). L'utilisation du catalyseur de Hoveyda II - 4 a permis de conduire à la formation de ω -cyanoesters dans des rendements satisfaisants, tout en utilisant une charge catalytique plus faible (1 mol%).

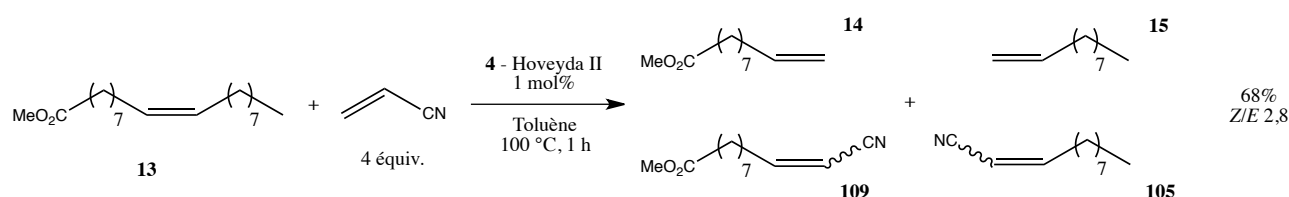


Schéma 2 - Métathèse croisée entre l'oléate de méthyle et l'acrylonitrile

L'acroléine a été utilisée avec succès pour synthétiser des dérivés d'acide gras α,ω -fonctionnalisés (Schéma 3).¹⁵ À nouveau, la réaction de métathèse croisée entre le 10-undécenal, un réactif issu du

¹² a) R. Malacea, C. Fischmeister, C. Bruneau, J.-L. Dubois, J.-L. Couturier, P. H. Dixneuf, *Green Chem.* **2009**, *11*, 152. b) C. Bruneau, C. Fischmeister, X. Miao, R. Malacea, P. H. Dixneuf, *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.* **2010**, *112*, 3. c) X. Miao, P. H. Dixneuf, C. Fischmeister, C. Bruneau, *Green Chem.* **2011**, *13*, 2258. d) X. Miao, R. Malacea, C. Fischmeister, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Green Chem.* **2011**, *13*, 2911

¹³ W. E. Crowe, D. R. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5162

¹⁴ M. Rivard, S. Blechert, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 2225

¹⁵ X. Miao, C. Fischmeister, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *ChemSusChem*, **2009**, *2*, 542

craquage de l'huile de ricin,¹⁶ et l'acroléine est efficacement catalysée avec une faible charge du catalyseur Hoveyda II - **4** (1 mol%)

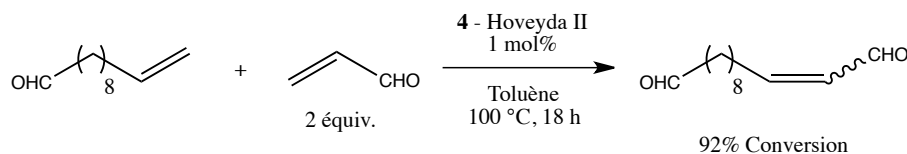
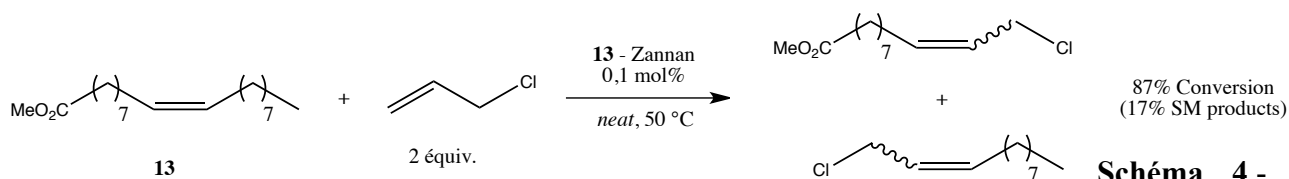


Schéma 3 - Métathèse croisée entre le 10-undécenal et l'acroléine

On peut citer l'utilisation, par le groupe de Meier, d'un autre partenaire de métathèse croisée, le chlorure d'allyle (Schéma 4).¹⁷ La réaction avec l'oléate de méthyle **13** donne accès au 11-chloro-undéc-9-énoate précurseur du Nylon-11 et au chloro-undéc-2-ène un intermédiaire pour des applications comme détergent, avec une faible charge catalytique du catalyseur Zannan - **13** (0,1 mol%).¹⁸



Métathèse croisée entre ... et le chlorure d'allyle

Dans ce chapitre, l'objectif a été de s'inspirer de ces travaux et de ceux décrits dans le Chapitre 1 sur la métathèse croisée utilisant des dérivés d'acides gras afin de répondre à la problématique de la synthèse d'additifs pour le kérosène sous la forme de nitriles dits «courts» ainsi que des produits de niches α,ω -fonctionnalisés pour la synthèse de polymères.

¹⁶ a) M. Van der Steen, C. V. Stevens, Y. Eeckhout, L. De Buyck, F. Ghelfi, F. Roncaglia, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2008**, 110, 846. b) G. Das, R. K. Trivedi, A. K. Vasishta, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1989**, 66, 938

¹⁷ T. Jacobs, A. Rybak, M. A. R. Meier, *Appl. Catal. A*, **2009**, 353, 32

¹⁸ A. Behr, A. Westfechtel, *Chem. Ing. Technol.* **2007**, 79, 621

II. Résultats et discussion

A. Introduction

La réaction de métathèse croisée de nitriles gras, dérivés d'huiles extraites de plantes oléagineuses, à l'aide d'oléfines activées ou fonctionnalisées telles que l'acrylonitrile ou bien encore l'acrylate de méthyle mais aussi d'oléfines non activées comme l'éthylène est un outil puissant pour la synthèse de nitriles courts pouvant servir d'additifs pour le kérosène mais aussi pour la synthèse de composés bifonctionnalisés précurseurs de polyamides pour l'industrie des polymères.

C'est dans le laboratoire de Rennes en collaboration avec Arkema que, pour la première fois, a été développée la métathèse croisée de l'acrylonitrile avec des dérivés d'acides gras (Schéma 5).^{12a,12b, 15,19}

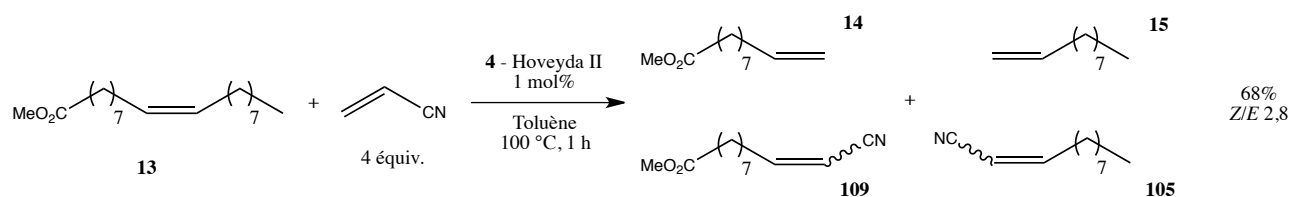


Schéma 5 - Première métathèse croisée entre un dérivé d'acide gras (oléate de méthyle) et l'acrylonitrile

Ces travaux ont montré que cette méthode efficace et sélective pouvait être appliquée à des dérivés d'acides gras insaturés portant une insaturation en position terminale mais aussi en position interne. Après avoir testé toute une gamme de complexes, le catalyseur de choix pour cette réaction s'est révélé être le catalyseur de Hoveyda II, la transformation ne montrant pas d'isomérisation des substrats de départ et des produits finaux.

¹⁹ J.-L. Couturier, J.-L. Dubois, X. Miao, C. Fischmeister, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, WO **2011**/138051

Ces travaux précurseurs ont ouvert une voie concernant l'application potentielle de la réaction de métathèse pour la formation de composés d'intérêt à partir de matière première renouvelable : la formation d'amino esters, précurseurs de polyamides par métathèse croisée.

La réaction de métathèse croisée avec l'éthylène a, elle aussi, été beaucoup étudiée au sein du laboratoire, notamment dans des réactions énynes²⁰ et en milieu liquide ionique.²¹

L'un des objectifs de cette thèse a été de développer les travaux initiés auparavant en appliquant, par exemple, la métathèse croisée de l'acrylonitrile en présence de nitriles gras, le 10-undécénitrile **101** et l'oléonitrile **103**. Un soin particulier a été pris afin de trouver le meilleur catalyseur ainsi que les meilleures conditions expérimentales pour chaque réaction permettant l'utilisation de faibles quantités de complexes de façon à atteindre des TurnOver Number (TONs) satisfaisants pour une possible industrialisation des procédés.

Tous les catalyseurs utilisés dans cette recherche sont présentés dans la Figure 1.

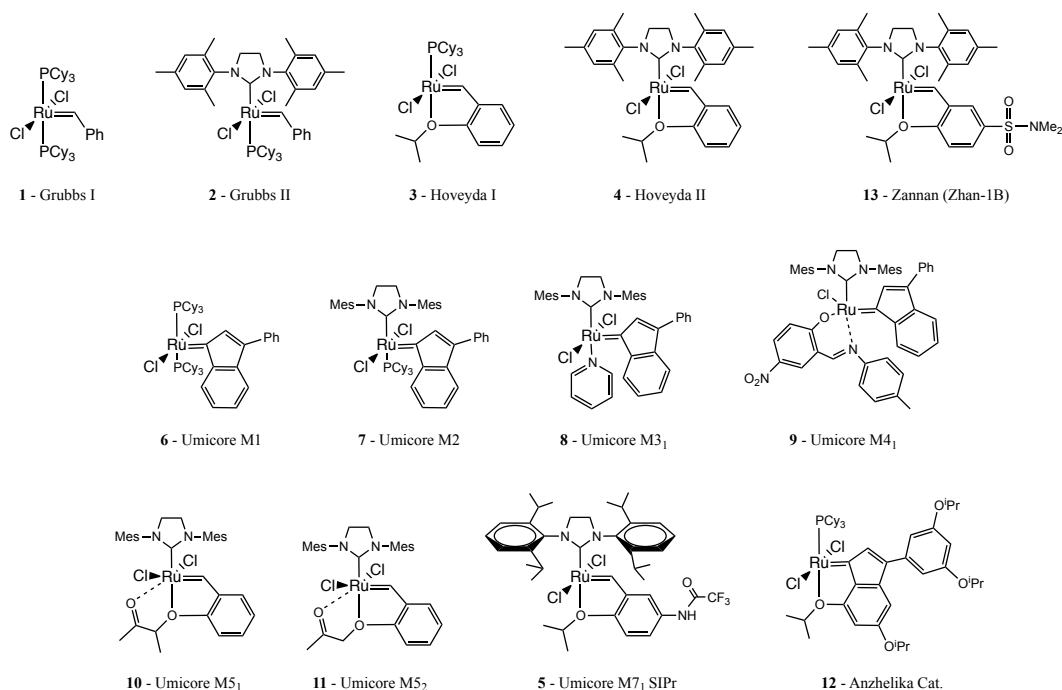


Figure 1 Catalyseurs de métathèse des oléfines à base de ruthénium

²⁰ a) V. Le Ravalec, C. Fischmeister, C. Bruneau, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 1115; b) V. Le Ravalec, A. Dupé, C. Fischmeister, C. Bruneau, *ChemSusChem*, **2010**, 3, 1291. c) A. Dupé, V. Le Ravalec, C. Fischmeister, C. Bruneau, *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.* **2013**, 115, 490

²¹ a) C. Thurier, C. Fischmeister, C. Bruneau, H. Olivier-Bourbigou, P. H. Dixneuf, *ChemSusChem*, **2008**, 1, 118. b) C. Thurier, H. Olivier-Bourbigou, P. H. Dixneuf, G. Hillion, EP **2006** 1,698,686. c) C. Thurier, H. Olivier-Bourbigou, P. H. Dixneuf, G. Hillion, US **2010** 7,678,932

B. Métathèse croisée du 10-undécénitrile avec l'acrylonitrile

1. Travaux préliminaires

Le 10-undécénitrile **101**, fourni par la société Arkema, est un nitrile gras composé de 11 atomes de carbone portant une insaturation terminale. C'est un réactif issu de la biomasse et considéré, de ce fait, comme étant une matière première renouvelable. Il est obtenu après ammoniation de l'acide undécylénique, lui-même provenant de l'huile de ricin.²² La réaction de métathèse entre le 10-undécénitrile **101** et l'acrylonitrile donne accès à la formation d'un dinitrile insaturé composé de 12 atomes de carbone, le dodéc-2-ènedinitrile **102**, qui est un précurseur de polyamides.

Les premiers résultats²³ concernant cette réaction réalisée en utilisant le catalyseur Hoveyda II **4** en présence d'un excès d'acrylonitrile (2 équiv.) dans du toluène distillé, sont présentés dans le Tableau 1.

Le 10-undécénitrile fourni par la société Arkema est d'une pureté > 95% après distillation (Figure 2). L'acrylonitrile (99%+) est distillé sur P₂O₅.

²² a) J.-L. Dubois, J.-P. Gillet, WO **2008/145941**. b) A. Mekki-Berrada, S. Bennici, J.-P. Gillet, J.-L. Couturier, J.-L. Dubois, A. Auroux, *ChemSusChem*, **2013**, *6*, 1478

²³ X. Miao, Thèse de l'université de Rennes 1, **2010**



Entrée	[Ru] mol % ^a	Conc° mol/L ^b	Temp °C	Durée h	Conv° % ^c	Rdt GC % (Z/E) ^d
5	0,5	0,05	120	5	97	96 (5,5)

^a Charge catalytique donnée par rapport au 10-undécénitrile

^b Concentration en oléonitrile

^c Conversion GC donnée à l'aide du dodécane comme étalon interne (15% en masse/10-undécénitrile)

^d Rapport Z/E déterminé par GC, moyenne sur 2 ou 3 réactions répétées

Dans cette réaction de métathèse croisée avec l'acrylonitrile, nous observons qu'une haute dilution du milieu réactionnel (0,05 M, soit dans nos expériences, 84 mg de 10-undécénitrile dans 10 mL de toluène) est primordiale pour l'accès à d'excellentes conversions et d'excellents rendements (Tableau 1, Entrées 2 et 3). Ceci tend à confirmer un effet inhibiteur de l'acrylonitrile sur l'activité du catalyseur, à plus haute concentration, déjà observé par ailleurs dans la littérature.^{12c}

Une augmentation de la température, conjointement à l'augmentation de la durée de réaction ont pour effets de permettre l'accès à des conversions supérieures à 95% (97%, Tableau 1, Entrée 5) et de très bons rendements (Tableau 1, Entrées 3, 4 et 5).

La stéréosélectivité du produit formé est en faveur de l'isomère Z, dans des proportions variables, en fonction des conditions, ce qui est en accord avec les résultats connus à ce jour pour la métathèse croisée impliquant l'acrylonitrile.^{12b,12c}

Cette Z-sélectivité est d'ailleurs spécifique à l'acrylonitrile puisque les réactions de métathèses croisées délivrent, en général, majoritairement l'isomère E avec des oléfines terminales²⁴, telles que l'acrylate de méthyle. Des stratégies ont cependant été mises en place ces dernières années afin de palier cette E-sélectivité et développer des méthodologies Z-sélectives générales, avec de nouveaux catalyseurs de métathèse présentant des sélectivités excellentes.²⁵

²⁴ a) R. H. Grubbs, Ed. *Handbook of Metathesis*; Wiley-VCH: Weinheim, **2003**; Vols. 1–3. b) S. J. Connon, S. Blechert, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, 42, 1900. c) H. H. Fox, R. R. Schrock and R. Odell, *Organometallics*, **1994**, 13, 635

²⁵ a) M. M. Flook, A. J. Jiang, R. R. Schrock, P. Müller, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 7962. b) S. J. Meek, R. V. O'Brien, J. Llaveria, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Nature*, **2011**, 471, 461. c) K. Endo, K. R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8525. d) L. E. Rosebrugh, M. B. Herbert, V. M. Marx, B. K. Keitz, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 1276. e) S. Shahane, C. Bruneau, C. Fischmeister, *ChemCatChem*, **2013**, 5, 3436

On note aussi la présence de produits secondaires issus de la réaction mais non identifiés, que nous pensons être des produits issus de la migration de doubles liaisons carbone-carbone, ainsi que l'absence ou la présence à l'état de trace (< 2%) de produits de self-métathèse du produit **101** (à 9,55 min) (Figure 3).

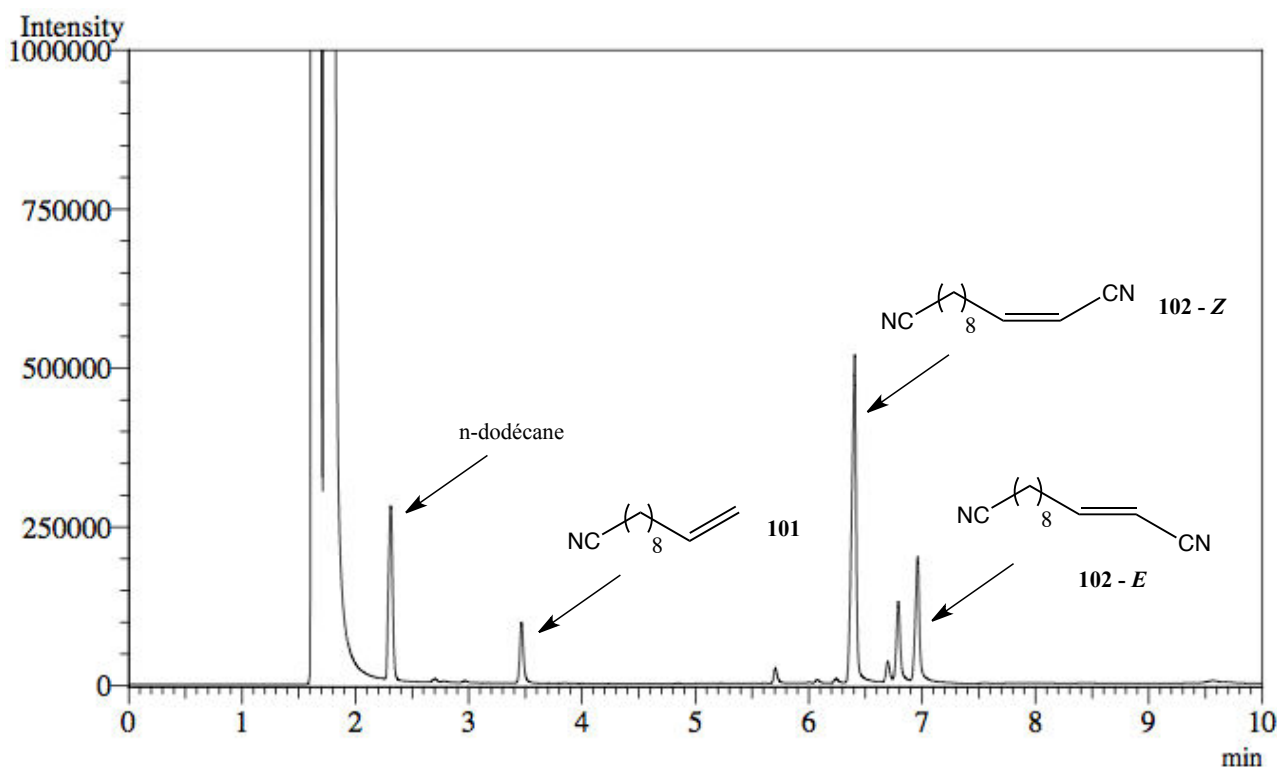


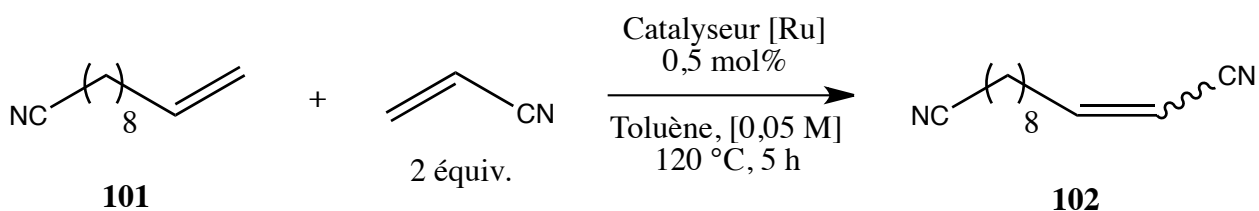
Figure 3 - Chromatogramme d'une réaction entre l'undécénitrile et l'acrylonitrile dans le toluène

2. Addition «en une fois» du catalyseur

Après ces résultats préliminaires, obtenus avec le catalyseur Hoveyda II **4**, nous avons procédé aux tests des autres catalyseurs dont nous disposons, dans les conditions de réaction décrites dans l'Entrée 5 du Tableau 1.

Ces résultats sont présentés dans le Tableau 2.

Tableau 2 Métathèse croisée du 10-undécénitrile avec l'acrylonitrile, évaluations d'autres catalyseurs de métathèse des oléfines



Entrée	Catalyseur	Conversion ^a	Rendement isolé	Z/E ^b	TON ^c
1	4 - Hoveyda II	94 %	84 %	3,0	188
2	13 - Zannan	93 %	82 %	2,3	186
3	6 - Umicore M1	-	-	-	-
4	7 - Umicore M2	13 %	-	3,5	26
5	8 - Umicore M3 ₁	83 %	73 %	2,4	166
6	9 - Umicore M4 ₁	90 %	79 %	2,7	180
7	10 - Umicore M5 ₁	91 %	80 %	2,5	182
8	11 - Umicore M5 ₂	91 %	81 %	2,5	182

^a Conversion GC donnée à l'aide du dodécane comme étalon interne (15% en masse/10-undécénitrile)

^b Rapport Z/E déterminé par GC, moyenne sur 2 ou 3 réactions répétées

^c TON = conversion (%) / charge catalytique (%)

Nous observons, dans ce tableau, que le catalyseur Hoveyda II est celui qui permet d'obtenir la meilleure conversion et le meilleur rendement pour cette réaction avec un rapport *Z/E* de 3,0 (Tableau 2, Entrée 1). Le catalyseur Zannan montre une activité comparable avec néanmoins une sélectivité moindre, et un ratio *Z/E* plus faible de 2,3 (Tableau 2, Entrée 2). Nous observons aussi de très bonnes activités pour les catalyseurs Umicore M4₁, M5₁ et M5₂ avec respectivement 90, 91 et 91% de conversion. Dans ces exemples, la sélectivité pour le produit de configuration *Z* est encore légèrement plus faible que dans le cas de l'utilisation du catalyseur de Hoveyda II (Tableau 2, Entrées 6, 7 et 8). Dans ces conditions, les catalyseurs **4**, **9**, **10**, **11** et **13** conduisent à des TONs de l'ordre de 180-190.

Le catalyseur Umicore M3₁ montre, lui aussi, une activité satisfaisante avec 83% de conversion (Tableau 2, Entrée 5).

En revanche, les catalyseurs de type ruthénium indénylidène **6** et **7** utilisés dans cette réaction ne montrent que peu ou pas de conversion pour le produit désiré (Tableau 2, Entrées 3 et 4).

Il faut noter que les catalyseurs de seconde génération à ligand carbène *N*-hétérocyclique sont plus actifs que ceux de première génération qui sont inactifs. Cette observation est classique en métathèse croisée où le développement de catalyseurs de ruthénium de seconde génération robustes et tolérants un vaste nombre de groupements chimiques ont apporté un progrès dans ces réactions et une efficacité qui n'était alors rencontrée qu'avec des catalyseurs de molybdène.^{24b}

Dans ces conditions réactionnelles, la température de 120 °C et la présence de composés nitriles ne permettent qu'une faible durée de vie du catalyseur. Au laboratoire, il a été démontré qu'une addition lente du catalyseur permettait d'augmenter de façon considérable la productivité des réactions.^{12d,15} Des additions lentes de catalyseurs présentant des effets bénéfiques, ont également été rapportées précédemment sans toutefois que des explications sur l'effet de ces additions lentes ne soient apportées.²⁶ Il est envisageable qu'une addition lente du catalyseur défavorise des chemins de désactivation de l'espèce catalytique en maintenant des concentrations très faibles dans le milieu réactionnel.

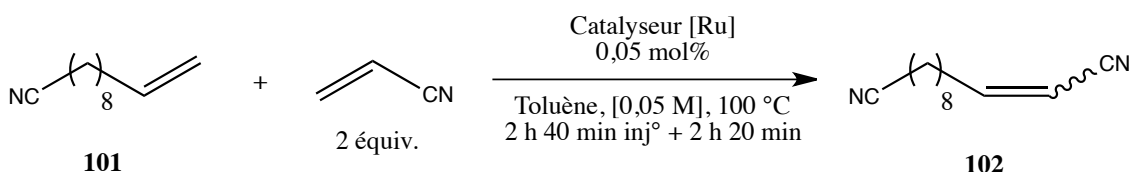
²⁶ a) A. Fürstner, N. Kindler, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 7005. b) T. Gaich, J. Mulzer, *Org. Lett.* **2005**, 7, 1311. c) D. Gallenkamp, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 9232. d) J. Kong, C. Chen, J. Balsells-Padros, Y. Cao, R. H. Dunn, S. J. Dolman, J. Janey, H. Li, M. J. Zacuto, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 3820

3. Addition lente du catalyseur

Après ces résultats, avec addition en une fois du catalyseur au début de la réaction, nous avons sélectionné les meilleurs complexes pour conduire cette même réaction de métathèse croisée avec, cette fois-ci, addition lente du catalyseur au cours de la réaction. Ces résultats sont présentés dans le Tableau 3.

L'addition lente se réalisant à l'aide d'un pousse-seringue, le catalyseur en solution est introduit dans le tube de Schlenk, contenant le milieu réactionnel, à l'aide d'une aiguille traversant un septum en caoutchouc. Ce procédé ne présentant pas la meilleure étanchéité, la température de réaction a été abaissée à 100 °C, en deçà de la température d'ébullition du toluène (110 °C) afin d'éviter toute perte du solvant de la réaction.

Tableau 3 Métathèse croisée de l'undécénitrile avec l'acrylonitrile, tests des catalyseurs de métathèse des oléfines. Protocole avec addition lente du catalyseur



Entrée	Catalyseur	Conversion ^a	Rendement isolé	Z/E ^b	TON ^c
1	4 - Hoveyda II	89 %	80 %	2,7	1780
2	13 - Zannan	92 %	83 %	3,6	1840
3	8 - Umicore M3 ₁	87 %	82 %	3,8	1740
4	9 - Umicore M4 ₁	57 %	51 %	3,1	1140
5	10 - Umicore M5 ₁	92 %	75 %	3,4	1840
6	11 - Umicore M5 ₂	85 %	76 %	3,2	1700

^a Conversion GC donnée à l'aide du dodécane comme étalon interne (15% en masse/10-undécénitrile)

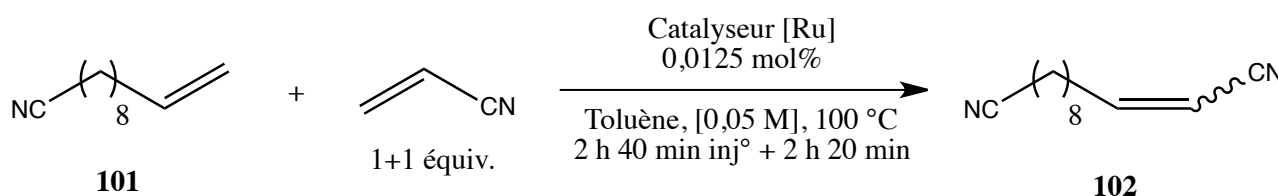
^b Rapport Z/E déterminé par GC, moyenne sur 2 ou 3 réactions répétées

^c TON = conversion (%) / charge catalytique (%)

Les réactions ont été réalisées en utilisant une quantité plus faible de catalyseur (0,05 mol%). À nouveau, les catalyseurs d'Hoveyda II, Zannan et Umicore M5₁ montrent de très bonnes conversions avec un ratio Z/E en moyenne de 3,2 (Tableau 3, Entrées 1, 2 et 5). Les catalyseurs Umicore M3₁ et M5₂ conduisent à des conversions légèrement moins bonnes mais qui restent très satisfaisantes (Tableau 3, Entrées 3 et 6). En revanche, on note une perte sensible d'activité du catalyseur Umicore M4₁ qui montre une conversion de 57% pour la réaction (Tableau 3, Entrée 4). Enfin, les TONs au regard des bonnes conversions atteignent presque la barre des 2000 dans certaines des conditions décrites ci-dessus (Tableau 3, Entrées 2 et 5).

L'hypothèse d'un effet inhibiteur de l'acrylonitrile sur le catalyseur dans les réactions de métathèse croisée nous a conduits à faire une addition lente d'un équivalent d'acrylonitrile (sur les deux équivalents au total) en plus de l'addition lente de la totalité du catalyseur en diminuant la charge catalytique à 0,0125 mol% afin d'augmenter la productivité de la réaction. Les autres conditions de réaction restant inchangées. Ces résultats sont présentés dans le Tableau 4.

Tableau 4 Métathèse croisée de l'undécénitrile avec l'acrylonitrile, addition lente du catalyseur et d'un équivalent d'acrylonitrile



Entrée	Catalyseur	Conversion ^a	Rendement isolé	Z/E ^b	TON ^c
1	4 - Hoveyda II	67 %	59 %	2,0	5360
2	13 - Zannan	76 %	66 %	2,0	6080
3	8 - Umicore M3 ₁	51 %	43 %	3,0	4080
4	10 - Umicore M5 ₁	74 %	63 %	2,2	5920
5	11 - Umicore M5 ₂	62 %	53 %	2,6	4960

^a Conversion GC donnée à l'aide du dodécane comme étalon interne (15% en masse/10-undécénitrile)

^b Rapport *Z/E* déterminé par GC, moyenne sur 2 ou 3 réactions répétées

^c TON = conversion (%) / charge catalytique (%)

Parmi les résultats disposés dans ce tableau, on note toujours l'activité supérieure du catalyseur Zannan, avec 76% de conversion et un TON de 6080 (Tableau 4, Entrée 2). Le catalyseur Umicore M5₁ montre aussi une conversion similaire au Zannan et est plus actif que le catalyseur de Hoveyda II et l'Umicore M5₂ (Tableau 4, Entrées 1, 4 et 5). Cependant, le catalyseur Umicore M3₁ avec une conversion de 51%, commence à montrer ses limites en terme d'activité pour cette réaction (Tableau 4, Entrée 3). Concernant la sélectivité de la réaction, avec addition lente du catalyseur, nous formulons les mêmes observations que précédemment à savoir, la formation de produits secondaires non identifiés et des traces des produits de self-métathèse.

Nous avons testé cette réaction de métathèse croisée entre l'undécénitrile et l'acrylonitrile avec le carbonate de diéthyle (Diethyl Carbonate - DEC) pour solvant, pour un test avec ajout du catalyseur en une seule fois (Schéma 6). Le DEC, outre ses qualités de solvant dit «vert»²⁷, offre un point d'ébullition supérieur au toluène (126-128 °C) et permet ainsi de travailler à 120 °C dans le cadre d'une addition lente.

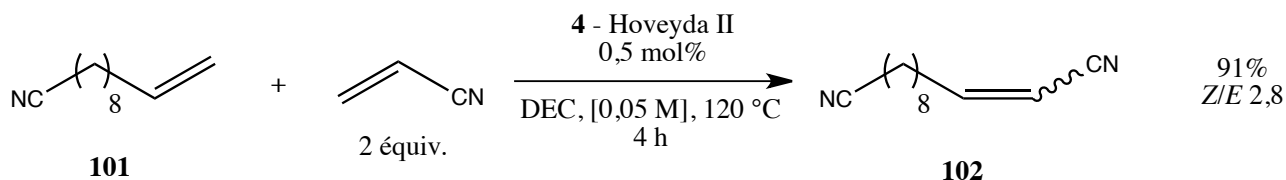


Schéma 6 - Métathèse croisée de l'undécénitrile avec l'acrylonitrile dans le DEC

²⁷ DEC - a) P. Arockiam, V. Poirier, C. Fischmeister, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1871. b) B. Schäffner, F. Schäffner, S. P. Vervekin, A. Börner, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4554. c) C. Fischmeister, H. Doucet, *Green Chem.* **2011**, *13*, 741

DMC : d) P. Tundo, M. Selva, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 706. e) X. Miao, C. Fischmeister, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *ChemSusChem*, **2008**, *1*, 813

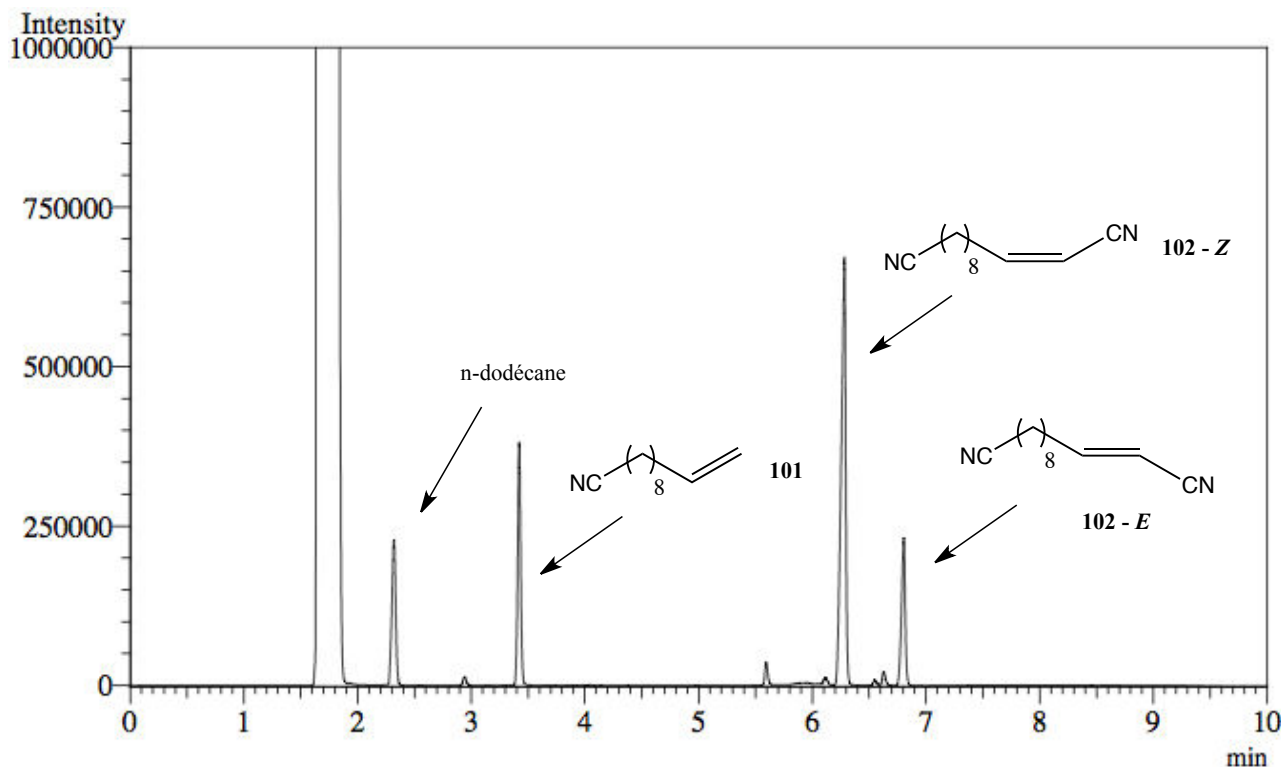
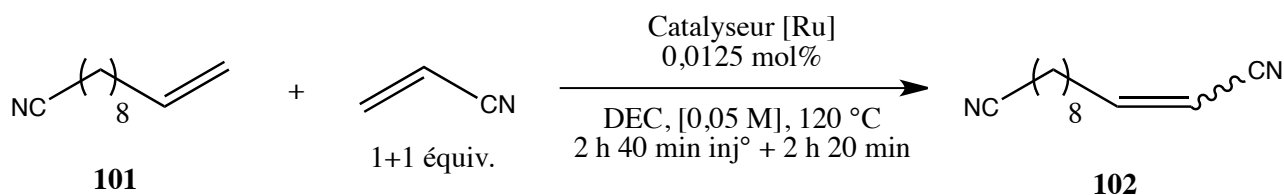


Figure 4 - Chromatogramme d'une réaction entre l'undécénitrile et l'acrylonitrile dans le DEC

La conversion de 91% ainsi que le ratio *Z/E* de cette réaction sont en tout point comparables aux résultats présentés dans le Tableau 2 (Entrée 1). Nous avons également observé que l'utilisation du DEC comme solvant rendait cette réaction de métathèse croisée plus sélective, en faveur du dinitrile insaturé **102**, moins de produits secondaires étant formés (Figure 4). Nous avons donc évalué les performances des catalyseurs dans le DEC à 120 °C dans les conditions d'addition lente du catalyseur et de l'acrylonitrile (Tableau 5).

Tableau 5 Métathèse croisée de l'undécénitrile avec l'acrylonitrile, addition lente du catalyseur et d'un équivalent d'acrylonitrile, dans le DEC



Entrée	Catalyseur	Conversion ^a	Rendement isolé	Z/E ^b	TON ^c
1	4 - Hoveyda II	84 %	80 %	3,4	6720
2	13 - Zannan	93 %	90 %	2,9	7440
3	8 - Umicore M3 ₁	60 %	53 %	3,5	4800
4	10 - Umicore M5 ₁	91 %	87 %	3,1	7280
5	11 - Umicore M5 ₂	87 %	84 %	3,2	6960

^a Conversion GC donnée à l'aide du dodécane comme étalon interne (15% en masse/10-undécénitrile)

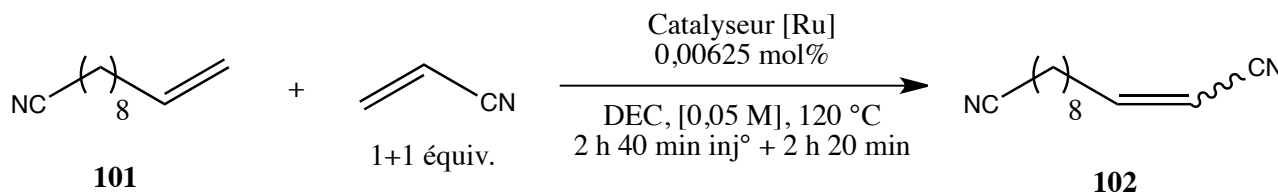
^b Rapport Z/E déterminé par GC, moyenne sur 2 ou 3 réactions répétées

^c TON = conversion (%) / charge catalytique (%)

À l'image des données présentées dans le Tableau 4, les résultats ci-dessus démontrent, une nouvelle fois, l'activité supérieure des catalyseurs Zannan et Umicore M5₁. Les conversions respectivement de 93% et 91% sont excellentes ainsi que les TONs qui dépassent la barre des 7000, avec 7440 et 7280 (Tableau 5, Entrées 2 et 4). Le résultat obtenu avec le catalyseur Umicore M3₁ tend à prouver une nouvelle fois une perte d'activité de ce catalyseur pour cette réaction, dans ces conditions.

Le gain en sélectivité apporté par l'utilisation du DEC, comme solvant, se traduit par une augmentation du rendement isolé au regard de la conversion. En effet, dans les réactions utilisant le toluène, on note un écart moyen de 10% entre la conversion et le rendement isolé (Tableaux 2, 3 et 4). Ici, cet écart n'est plus, en moyenne que de 4% (Tableau 5), (Figures 3 et 4).

Dans le souci d'augmenter la productivité de cette réaction de métathèse croisée entre l'undécénitrile et l'acrylonitrile, nous avons divisé la charge du catalyseur par 2 (0,00625 mol%). Ces résultats sont présentés dans le Tableau 6.

Tableau 6 Métathèse croisée de l'undécénitrile avec l'acrylonitrile, addition lente du catalyseur et d'un équivalent d'acrylonitrile, dans le DEC

Entrée	Catalyseur	Conversion ^a	Rendement isolé	Z/E ^b	TON ^c
1	4 - Hoveyda II	76 %	70 %	3,4	12160
2	13 - Zannan	80 %	76 %	3,4	12800
3	10 - Umicore M5 ₁	76 %	73 %	3,4	12160
4	11 - Umicore M5 ₂	68 %	64 %	3,5	10880
5	5 - Umicore M7 ₁ SIPr	83 %	78 %	3,2	13280

^a Conversion GC donnée à l'aide du dodécane comme étalon interne (15% en masse/10-undécénitrile)

^b Rapport Z/E déterminé par GC, moyenne sur 2 ou 3 réactions répétées

^c TON = conversion (%) / charge catalytique (%)

Dans ce tableau, nous observons que le catalyseur Umicore M7₁ SIPr²⁸ **5** (Figure 1), reçu en cours de thèse, permet d'atteindre une conversion de 83% pour un TON de 13280 ce qui constitue le meilleur résultat obtenu avec les 5 catalyseurs testés (Tableau 6, Entrée 5). Ce catalyseur, dérivé du catalyseur Hoveyda II, porte un groupement trifluoroacétamide sur le ligand isopropoxystyrène qui favorise la dissociation du benzyldène et donc la formation de l'espèce catalytique, ainsi qu'un ligand NHC, le SIPr, qui présente un encombrement stérique plus important comparé au ligand SIMes.²⁹ La réaction mettant en jeu le catalyseur Zannan avec une conversion de 80% et un TON de 12800 est également un très bon résultat (Tableau 6, Entrée 2). Les catalyseurs Hoveyda II et Umicore M5₁ présentent la même activité avec une bonne conversion de 76% et un TON de 12160

²⁸ Fourni par la société Umicore ; voir aussi : a) H. Clavier, F. Caijo, E. Borré, D. Rix, F. Boeda, S. P. Nolan, M. Mauduit, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 4254. b) F. Caijo, M. Mauduit, WO **2012/013208 A1**

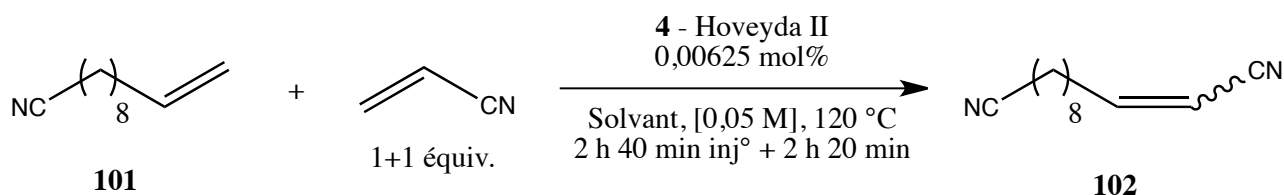
²⁹ S. Diez-Gonzales, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 874

(Tableau 6, Entrée 1 et 3). Le catalyseur Umicore M5₂ avec une conversion de 68% possède une activité inférieure aux 4 autres testés (Tableau 6, Entrée 4). La sélectivité *Z/E* est en moyenne de 3,4 ; ce qui est une sélectivité classique dans le cadre de la métathèse croisée avec l'acrylonitrile. Nous n'observons toujours pas de produits d'isomérisation et seulement des traces de produits de self-métathèse.

L'utilisation du DEC dans notre étude nous a permis d'obtenir de bonnes conversions ainsi que de très bonnes productivités. Néanmoins, nous devons vérifier si l'efficacité supérieure obtenue dans le DEC par rapport au toluène était une spécificité propre à ce solvant ou seulement un effet de température de réaction. Nous avons donc entrepris de faire une réaction test en utilisant le *p*-xylène comme solvant qui est analogue au toluène mais possédant une température d'ébullition plus élevée.

Comme détaillé dans le Tableau 7, la réaction de métathèse croisée entre l'undécénitrile et l'acrylonitrile réalisée dans le DEC atteint une meilleure conversion ainsi qu'un meilleur TON que celle réalisée dans le *p*-xylène (Tableau 7, Entrées 1 et 2). L'utilisation, ici, du DEC est donc d'un intérêt particulier en terme de productivité sur la réaction. En outre, il a été montré par Percy et *al.* que les cinétiques d'initiation du catalyseur Hoveyda II sont semblables dans le toluène et dans le carbonate de diméthyle dans la gamme de concentration que nous utilisons (0,05 M)³⁰, ce qui tend à expliquer les excellents résultats obtenus dans le carbone de diéthyle.

Tableau 7 Métathèse croisée de l'undécénitrile avec l'acrylonitrile, addition lente du catalyseur et d'un équivalent d'acrylonitrile, dans le *p*-xylène et le DEC



³⁰ I. W. Ashworth, D. J. Nelson, J. M. Percy, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 4110

Entrée	Solvant	Conversion ^a	Rendement isolé	<i>Z/E</i> ^b	TON ^c
1	DEC	76 %	70 %	3,2	12160
2	<i>p</i> -xylène	59 %	52 %	3,1	8320

^a Conversion GC donnée à l'aide du dodécane comme étalon interne (15% en masse/10-undécénitrile)

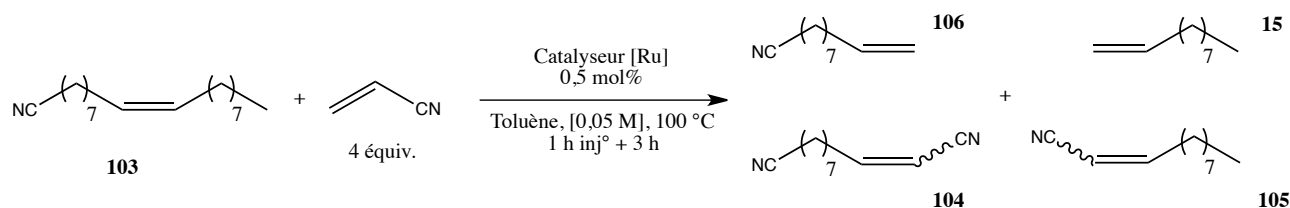
^b Rapport *Z/E* déterminé par GC, moyenne sur 2 ou 3 réactions répétées

^c TON = conversion (%) / charge catalytique (%)

C. Métathèse croisée de l'oléonitrile avec l'acrylonitrile

L'oléonitrile **103** fourni par la société Arkema, est un nitrile gras composé de 18 atomes de carbone portant une insaturation en position 9. C'est aussi un réactif issu de la biomasse. Il est obtenu après ammoniation de l'acide oléique.^{22,31} L'oléonitrile a déjà fait l'objet de publications et de brevets où il est utilisé comme additif dans des polymères de caoutchouc³² ou encore pour la synthèse d'hétérocycles à chaînes grasses.³³ La réaction de métathèse entre l'oléonitrile et l'acrylonitrile donne accès à la formation théorique de 4 produits dont un dinitrile insaturé (le undéc-2-énedinitrile **104**), deux nitriles insaturés (le undéc-2-énenitrile **105** et le 9-décènenitrile **106**) ainsi qu'un alcène terminal (le 1-décène **15**). Le produit **104** est un précurseur de polyamides, tandis que les composés **105** et **106** sont destinés à être utilisés comme additifs de carburant.

Tableau 8 Métathèse croisée de l'oléonitrile avec l'acrylonitrile, addition lente du catalyseur et tests de catalyseurs



Entrée	Catalyseur	Conversion ^a	TON ^b
1	4 - Hoveyda II	98 %	196
2	13 - Zannan	98 %	196
3	10 - Umicore M5 ₁	98 %	196
4	11 - Umicore M5 ₂	97 %	194

³¹ A. Mekki-Berrada, S. Bennici, J.-P. Gillet, J.-L. Couturier, J.-L. Dubois, A. Auroux, *J. Catal.* **2013**, 306, 30

³² a) D. E. Sauser, *U.S. Patent* : **1943** 2 319 634. b) H. M. Corley, *U.S. Patent* : **1950** 2 520 735. c) R. E. Barret, *U.S. Patent* : **1970** 3 492 371. d) R. E. Barret, *U.S. Patent* : **1972** 3 646 168. e) T. Whelan, *Polymer Tehcnology Dicitonary*, **1994**, 279

³³ S. Fürmeier, J. O. Metzger, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 885

^a Conversion GC donnée à l'aide du dodécane comme étalon interne (15% en masse/oléonitrile)

^b TON = conversion (%) / charge catalytique (%)

Les premiers essais concernant cette réaction sont présentés dans le Tableau 8 utilisant 0,5 mol% de catalyseur en présence d'un excès d'acrylonitrile (4 équivalents) dans du toluène distillé, à 100 °C pour une durée de 4 heures. La métathèse croisée entre l'oléonitrile, qui possède une insaturation interne, avec l'acrylonitrile étant plus difficile que les exemples précédents utilisant l'undécénitrile, cette réaction nécessite d'emblée l'addition du catalyseur par pousse seringue dans l'optique d'obtenir des TONs satisfaisants. Les essais préliminaires ont montré qu'une addition lente du catalyseur sur une durée de 1 heure était la durée optimale pour cette réaction pour garantir les meilleures conversions.

L'oléonitrile utilisé dans cette partie est purifié sur une colonne de silice et est, suivant les lots fournis par la société Arkema, d'une pureté comprise entre 80 et 85% (les 15-20% restants sont majoritairement les C18:0 et C16:0 homologues de l'oléonitrile **103**) (Figure 5). L'acrylonitrile (99%+) est distillé sur P₂O₅.

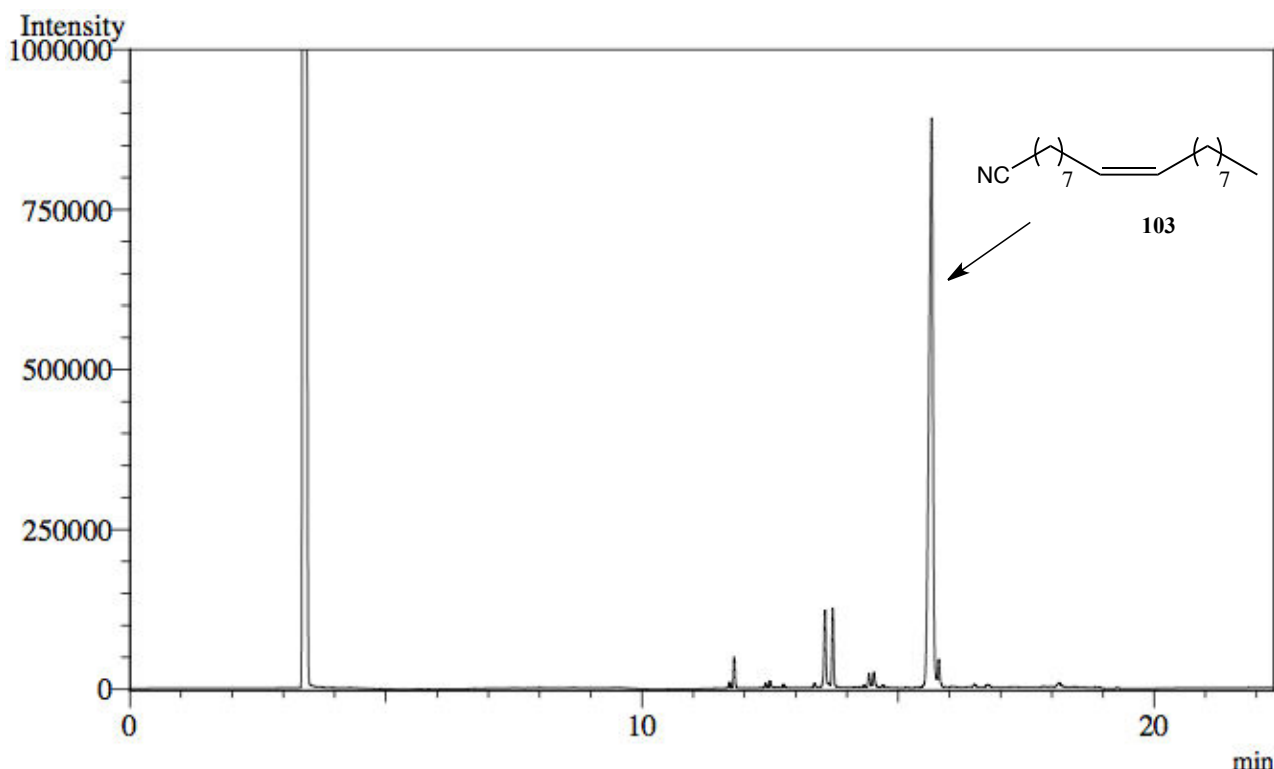
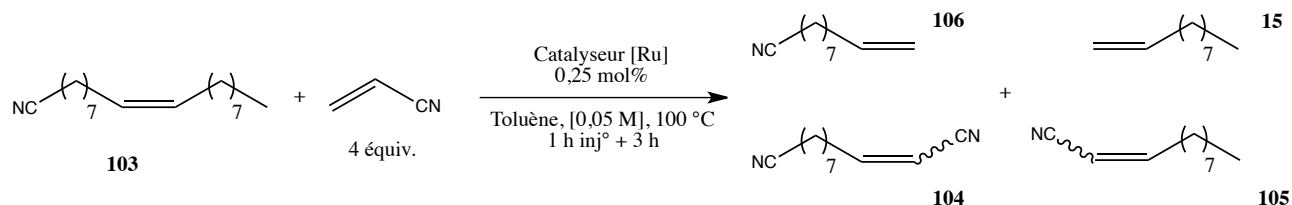


Figure 5 - Chromatogramme GC de l'oléonitrile

Pour ces premières réactions où le catalyseur est ajouté sur une durée de 1 heure, nous observons que les conversions, comprises entre 97 et 98%, sont excellentes pour tous les catalyseurs utilisés (Tableau 8, Entrées 1, 2, 3 et 4). Ces réactions ne présentent pas ou de façon négligeable (< 2%) la formation de produits de self-métathèse.

Afin d'augmenter la productivité de la réaction, la charge du catalyseur a été progressivement diminuée. Comme le montrent les résultats présentés dans le Tableau 9, une diminution d'un facteur 2 de la charge catalytique n'entraîne pas de diminution des conversions qui restent très élevées et supérieures à 95% dans tous les cas et des TONs, d'environ 400. On ne note toujours pas ou, de façon négligeable, la présence de produits de self-métathèse.

Tableau 9 Métathèse croisée de l'oléonitrile avec l'acrylonitrile, addition lente du catalyseur et tests de catalyseurs



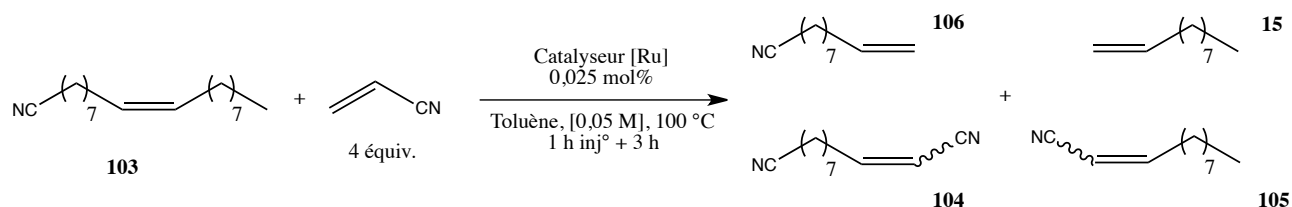
Entrée	Catalyseur	Conversion ^a	TON ^b
1	4 - Hoveyda II	97 %	388
2	13 - Zannan	98 %	392
3	10 - Umicore M5 ₁	96 %	384
4	11 - Umicore M5 ₂	96 %	384

^a Conversion GC donnée à l'aide du dodécane comme étalon interne (15% en masse/oléonitrile)

^b TON = conversion (%) / charge catalytique (%)

Cependant, des TONs de 400 restent faibles dans une perspective d'industrialisation du procédé qui requiert des TONs, au minimum supérieurs à 3000, dans un premier temps. En conséquence, la charge en catalyseur dans cette réaction de métathèse croisée entre l'oléonitrile et l'acrylonitrile a été abaissée à 0,025 mol% dans l'optique d'atteindre cet objectif (Tableau 10).

Tableau 10 Métathèse croisée de l'oléonitrile avec l'acrylonitrile, addition lente du catalyseur et tests de catalyseurs



Entrée	Catalyseur	Conversion ^a	TON ^b	Sélectivité 106/15/104/105 /SM ^c
1	4 - Hoveyda II	86 %	3440	6/4/39/35/16
2	13 - Zannan	92 %	3680	3/3/44/34/16
3	10 - Umicore M5 ₁	83 %	3320	8/5/36/38/13

^a Conversion GC donnée à l'aide du dodécane comme étalon interne (15% en masse/oléonitrile)

^b TON = conversion (%) / charge catalytique (%)

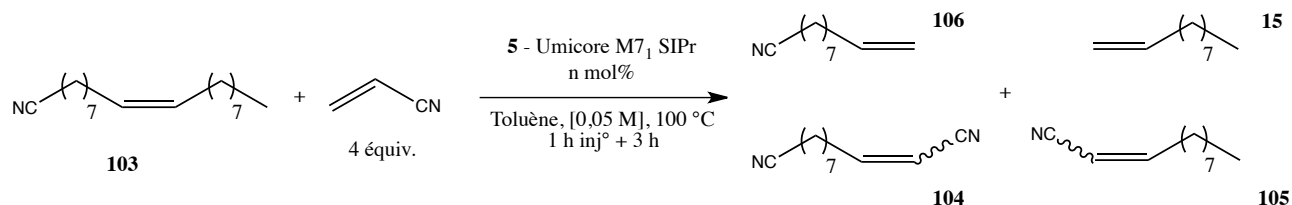
^c Sélectivité : produit souhaité / (106+15+104+105+SM). Après calibration et intégration des aires des produits en chromatographie en phase gazeuse. SM : produits de Self-Métathèse

Ces nouveaux résultats montrent que le catalyseur Zannan présente, avec ces substrats aussi, une meilleure activité avec une conversion de 92% pour un TON de 3680 (Tableau 10, Entrée 2). Le catalyseur Hoveyda II, avec 86% de conversion et un TON de 3440, possède une très bonne activité et remplit le cahier des charges d'une productivité supérieure à 3000 (Tableau 10, Entrée 1). Quant au catalyseur Umicore M5₁, lui aussi, remplit ce cahier des charges avec une conversion de 83% et un TON de 3320 (Tableau 10, Entrée 3).

Concernant la sélectivité de cette réaction, on observe la formation majoritaire des produits **104** et **105**, dinitrile et nitrile court.

Des expérimentations ont été conduites afin d'encore améliorer les résultats concernant cette réaction de métathèse croisée entre l'oléonitrile et l'acrylonitrile. Malheureusement, les essais effectués avec une plus faible charge en catalyseur (0,0125 mol%) n'ont conduit à aucune conversion de l'oléonitrile. Cependant, quelques mois après la réalisation de ces expériences, nous avons reçu un nouveau catalyseur, l'Umicore M7₁ SIPr **5** et nous l'avons utilisé dans la réaction de métathèse croisée entre l'oléonitrile et l'acrylonitrile avec 0,0125 et 0,025 mol% en charge de catalyseur (Tableau 11).

Tableau 11 Métathèse croisée de l'oléonitrile avec l'acrylonitrile, addition lente du catalyseur Umicore M7₁ SIPr



Entrée	5 - Umicore M7 ₁ SIPr	Conversion ^a	TON ^b	Sélectivité 106/15/104/105 /SM ^c
1	0,0125 mol%	56 %	4480	7/9/33/29/22
2	0,025 mol%	94 %	3760	5/4/41/35/15

^a Conversion GC donnée à l'aide du dodécane comme étalon interne (15% en masse/oléonitrile)

^b TON = conversion (%) / charge catalytique (%)

^c Sélectivité : produit souhaité / (106+15+104+105+SM). Après calibration et intégration des aires des produits en chromatographie en phase gazeuse. SM : produits de Self-Métathèse

Contrairement aux exemples infructueux à cette charge de catalyseur (0,0125 mol%) avec les précédents complexes, le complexe Umicore M7₁ SIPr permet d'atteindre une conversion moyenne de 56% mais donnant accès à un TON proche des 4500, ce qui constitue un bon résultat pour une réaction de métathèse croisée mettant en jeu une oléfine interne comme l'oléonitrile et l'acrylonitrile, réputé comme un partenaire peu réactif en métathèse croisée.

Il faut noter qu'une conversion, même faible, n'est pas forcément un problème au niveau industriel car avec diverses techniques comme celle de réaction en flux continu³⁷ suivi d'une distillation^{34a} par exemple, il est possible de recycler le substrat de départ et le faire réagir, à nouveau, avec le partenaire de métathèse croisée en présence du catalyseur choisi.

³⁴ a) D. J. Cole-Hamilton, *Science*, **2003**, 299, 1702. b) C. P. Park, M. W. Van Wingerden, S.-Y. Han, D.-P. Kim, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2011**, 13, 2398

Au sujet de la sélectivité de la réaction, dans cet exemple et en comparaison des résultats dans les conditions du Tableau 10, nous observons la formation plus importante de produits de self-métathèse et, en conséquence, une moindre formation des produits **104** et **105**.

Cette réaction a aussi été testée dans le DEC, comme utilisé avec succès dans la partie précédente, sans toutefois montrer une quelconque amélioration au niveau des conversions.

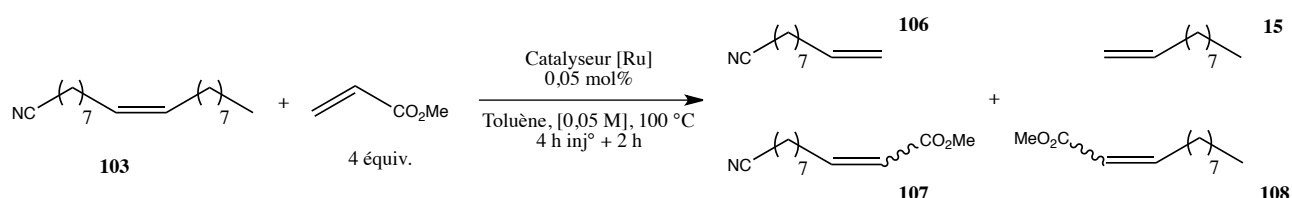
D. Métathèse croisée de l'oléonitrile avec l'acrylate de méthyle

La réaction de métathèse croisée entre l'oléonitrile et l'acrylate de méthyle donne accès à la formation théorique de 4 produits dont un nitrile ester insaturé (le méthyl 10-cyanodéc-2-énoate **107**), un nitrile insaturé (le 9-décènenitrile **106**), un ester insaturé (le méthyl undéc-2-énoate **108**) ainsi qu'un alcène terminal (le 1-décène **15**). Le produit **107** est un précurseur de polyamides, le composé **106** est destiné à être utilisé comme additif de carburant, étant un nitrile court.

Le premier exemple concernant cette réaction est présenté dans le Tableau 12 utilisant 0,05 mol% de catalyseur Hoveyda II en présence d'un excès d'acrylate de méthyle (4 équiv.) dans du toluène distillé, à 100 °C pour une durée de 6 heures, avec une injection d'une durée de 4 heures du catalyseur (durée optimale pour cette réaction déterminée au préalable).

L'oléonitrile utilisé dans cette partie est purifié sur une colonne de silice comme dans la Partie II., l'acrylate de méthyle (99%) est utilisé sans autre purification et conservé sur tamis moléculaire 4Å sous atmosphère inerte.

Tableau 12 Métathèse croisée de l'oléonitrile avec l'acrylate de méthyle, addition lente du catalyseur, test avec le catalyseur Hoveyda II



Entrée	Catalyseur	Conversion ^a	TON ^b
1	4 - Hoveyda II	93 %	1860

^a Conversion GC donnée à l'aide du dodécane comme étalon interne (15% en masse/oléonitrile)

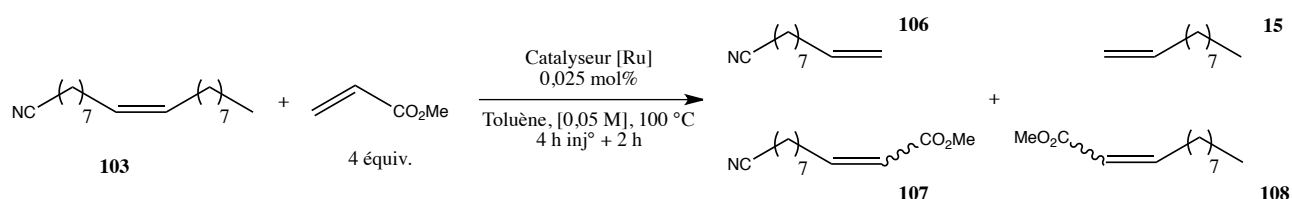
^b TON = conversion (%) / charge catalytique (%)

Ce résultat préliminaire indique que la réaction de métathèse croisée entre l'oléonitrile et l'acrylate de méthyle, avec 0,05 mol% de catalyseur Hoveyda II, procède avec une très bonne conversion,

93%, ce qui correspond à un TON de 1860. Ce résultat nous a incités à diminuer la charge de catalyseur par deux ainsi que de tester d'autres catalyseurs qui ont démontré leur efficacité dans les réactions de métathèse croisée précédentes afin d'obtenir les meilleurs TONs possibles.

Ces résultats sont présentés dans le Tableau 13.

Tableau 13 Métathèse croisée de l'oléonitrile avec l'acrylate de méthyle, addition lente du catalyseur, tests de catalyseurs



Entrée	Catalyseur	Conversion ^a	TON ^b	Sélectivité 106/15/107/108 /SM ^c
1	4 - Hoveyda II	90 %	3600	7/3/32/44/14
2	13 - Zannan	84 %	3360	6/5/34/40/15
3	10 - Umicore M5 ₁	87 %	3480	6/6/33/37/18

^a Conversion GC donnée à l'aide du dodécane comme étalon interne (15% en masse/oléonitrile)

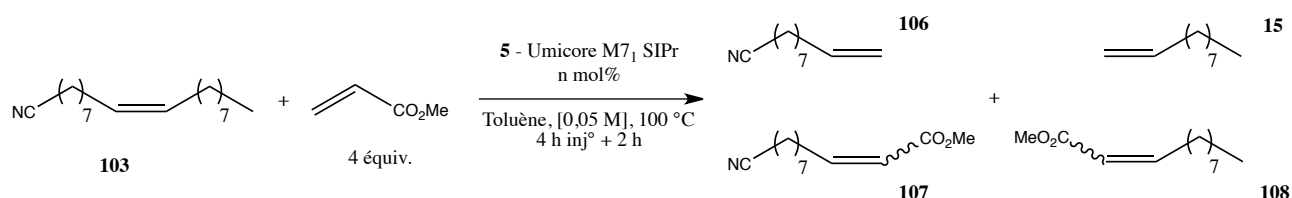
^b TON = conversion (%) / charge catalytique (%)

^c Sélectivité : produit souhaité / (106+15+107+108+SM). Après calibration et intégration des aires des produits en chromatographie en phase gazeuse. SM : produits de Self-Métathèse

Dans ce tableau, la meilleure entrée est celle concernant l'utilisation du catalyseur Hoveyda II qui montre une très bonne conversion de 90% pour un TON de 3600 (Tableau 13, Entrée 1). La catalyseur Umicore M5₁ ainsi que le catalyseur de Zannan sont légèrement moins actifs mais ils conduisent à de bonnes conversions avec respectivement 87% et 84% de conversion correspondant à des TONs de 3480 et 3360 (Tableau 13, Entrées 2 et 3). Concernant la sélectivité de cette réaction, nous observons la formation majoritaire des produits **107** et **108**, nitrile ester et ester court, ainsi que quelques différences mineures en ce qui concerne les produits de self-métathèse.

Des expérimentations ont été conduites afin d'améliorer les résultats concernant cette réaction de métathèse croisée entre l'oléonitrile et l'acrylate de méthyle. Malheureusement, les essais effectués avec une plus basse charge en catalyseur (0,0125 mol%) n'ont conduit à aucune conversion du substrat de départ. Comme précédemment, nous avons utilisé ultérieurement le catalyseur Umicore M7₁ SIPr, ce catalyseur a été testé directement avec une faible charge de 0,0125 mol% (Tableau 14).

Tableau 14 Métathèse croisée de l'oléonitrile avec de l'acrylate de méthyle, addition lente du catalyseur



Entrée	5 - Umicore M7 ₁ SIPr	Conversion ^a	TON ^b	Sélectivité 106/15/107/108 /SM ^c
1	0,0125 mol%	63 %	5040	9/6/27/34/24
2	0,025 mol%	93 %	3720	6/6/33/40/15

^a Conversion GC donnée à l'aide du dodécane comme étalon interne (15% en masse/oléonitrile)

^b TON = conversion (%) / charge catalytique (%)

^c Sélectivité : produit souhaité / (106+15+107+108+SM). Après calibration et intégration des aires des produits en chromatographie en phase gazeuse. SM : produits de Self-Métathèse

L'utilisation du catalyseur Umicore M7₁ SIPr permet d'atteindre un TON au-dessus de la barre des 5000, avec 5040 pour une conversion de 63%, qui est une conversion relativement moyenne.

En comparaison avec les résultats dans les conditions du Tableau 13, la sélectivité est plus favorable à la formation du produit de self-métathèse avec pour conséquence une moindre formation des produits souhaités **107** et **108** (nitrile ester et ester court).

Ici aussi, l'utilisation du DEC n'a pas permis d'atteindre de meilleures conversions.

Afin de mieux comprendre la formation des produits de la métathèse croisée au cours de la réaction, un suivi de l'évolution de la composition du milieu réactionnel de la réaction entre l'oléonitrile **103** et l'acrylate de méthyle a été réalisé (Figure 6).

Pourcentage (%)

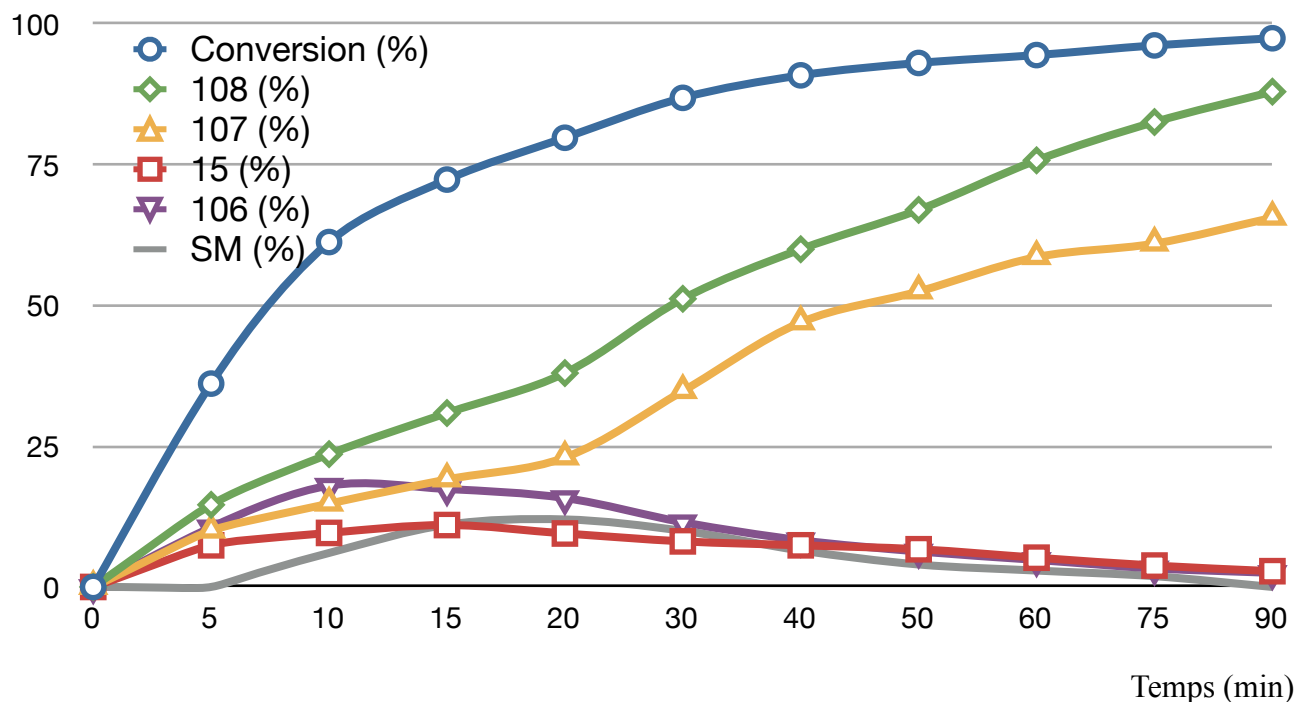


Figure 6 - Suivi de l'évolution de la composition du milieu réactionnel de la réaction de métathèse croisée entre l'oléonitrile **103** et l'acrylate de méthyle

Sur ce graphique, nous remarquons que dès le début de la réaction (à 5 min), tous les produits de la métathèse croisée (hors self-métathèse) sont formés avec une prépondérance pour les produits **108**, **107** et **106**. À 10 minutes, nous observons la présence des produits de self-métathèse et l'augmentation de la formation des 4 produits de la métathèse croisée. À 20 minutes, nous observons un changement de la pente pour les courbes correspondant aux formations plus importantes des produits **108** et **107** alors que la pente des courbes des produits **15**, **106** et SM s'inversent ; ce phénomène peut s'expliquer par une première étape de métathèse qui produit statistiquement les 4 espèces **15**, **106**, **107** et **108**, dans un deuxième temps les produits non

fonctionnalisés **15** et **106** subissent une seconde étape de métathèse croisée avec l'acrylate de méthyle formant ainsi les molécules **107** et **108**. Les produits **15** et **106** sont un réservoir pour la formation ultérieure des espèces **107** et **108**, à l'image des produits de self-métathèse qui peuvent subir, eux-aussi, une deuxième étape de métathèse croisée avec l'acrylate de méthyle et ainsi former les molécules **15**, **106**, **107** et **108**. Cette série de réactions et de formations de produits est schématisée ci dessous (Schéma 7). Cette observation avait été faite également dans le cas de la réaction de métathèse croisée entre l'undécénoate de méthyle **115** et l'acrylonitrile.^{23,24}

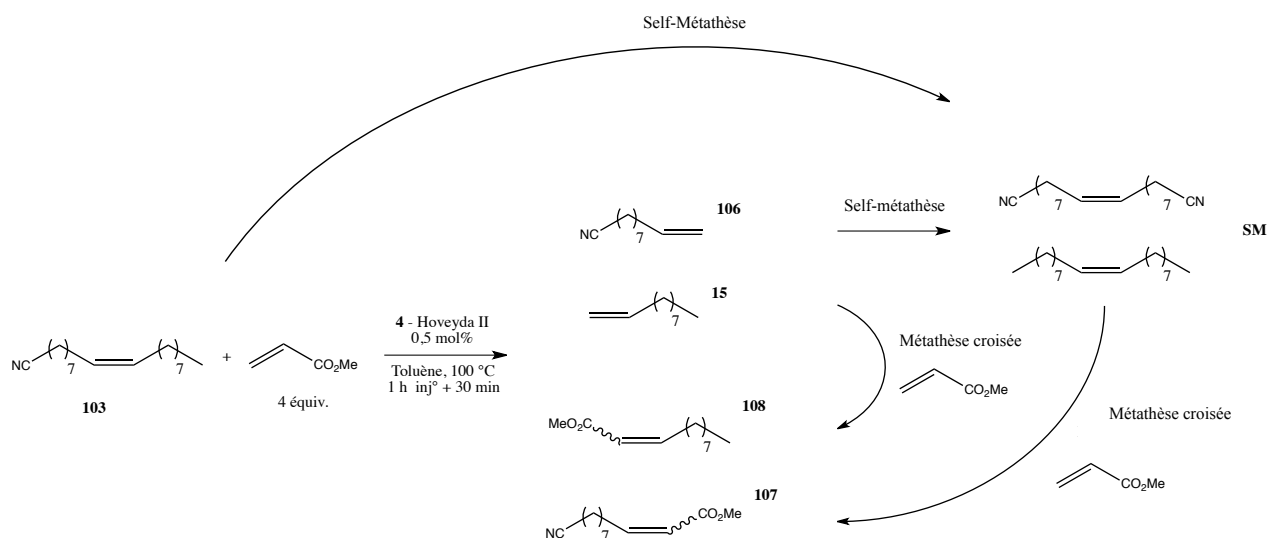


Schéma 7 - Réaction de métathèse croisée entre l'oléonitrile et l'acrylate de méthyle illustrée par la Figure 6

D'après l'observation de la cinétique et des différentes réactions menées précédemment (Tableau 12, 13 et 14), nous pouvons expliquer la présence plus importante des produits de self-métathèse et du rapport $(\mathbf{107} + \mathbf{108} / \mathbf{15} + \mathbf{106})$ moins grand à de faible charge catalytique, par une moindre conversion des espèces **15**, **106** et SM dans une deuxième étape et/ou une troisième étape de métathèse.

E. Métathèse croisée de l'oléate de méthyle avec l'acrylonitrile

L'oléate de méthyle **13** est un ester gras composé de 18 atomes de carbone portant une insaturation en position 9. C'est un produit biosourcé obtenu après une réaction de transestérification de triglycérides riches en acide oléique. La réaction de métathèse entre l'oléate de méthyle et l'acrylonitrile donne accès à la formation théorique de 4 produits dont un nitrile ester insaturé (le méthyl 10-cyanodéc-9-énoate **109**), un ester insaturé (le méthyl 9-décénoate **14**), un nitrile insaturés (le undéc-2-énitrile **105**) ainsi qu'un alcène terminal (le 1-décène **15**). Le produit **109** est, lui aussi, un précurseur de polyamides, tandis que le composé **105** est destiné à être utilisé comme additif de carburant.

Cette réaction a déjà été étudiée au sein du laboratoire (Schéma 8).^{12a} Les conditions décrites alors sont, en grande partie, celles utilisées pour le commencement des travaux de cette thèse. L'objectif est l'amélioration de la conversion moyenne obtenue lors de ces précédents travaux.

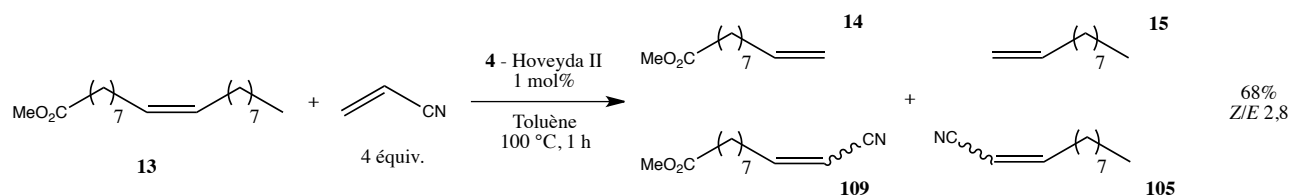
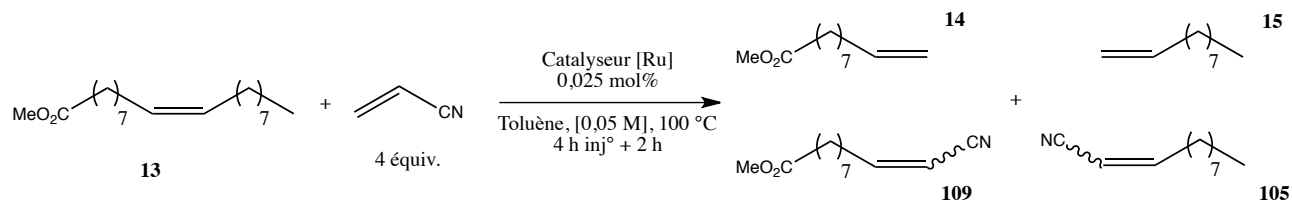


Schéma 8 - Travaux préliminaires sur la métathèse croisée de l'oléate de méthyle avec l'acrylonitrile, au laboratoire

Les différentes réactions menées avec les meilleurs catalyseurs sont présentées dans le Tableau 15 utilisant 0,025 mol% de catalyseur en présence d'un excès d'acrylonitrile (4 équiv.) dans du toluène distillé, à 100 °C pour une durée de 6 heures, avec une injection d'une durée de 4 heures du catalyseur (durée optimale d'addition pour cette réaction) afin d'obtenir d'emblée des conversions satisfaisantes.

L'oléate de méthyle utilisé dans cette partie a été synthétisé à partir de l'acide oléique, fourni par Arkéma, par une réaction d'estérification dans le méthanol catalysée par H₂SO₄ et possède une pureté de 83%. L'acrylonitrile (99%+) est distillé sur P₂O₅.

Tableau 15 Métathèse croisée de l'oléate de méthyle avec l'acrylonitrile, addition lente du catalyseur et tests de catalyseurs



Entrée	Catalyseur	Conversion ^a	TON ^b	Sélectivité 14/15/109/105/ SM ^c
1	4 - Hoveyda II	92 %	3680	12/6/35/39/8
2	13 - Zannan	91 %	3640	7/5/35/43/10
3	10 - Umicore M5 ₁	85 %	3400	9/4/38/36/13

^a Conversion GC donnée à l'aide du dodécane comme étalon interne (15% en masse/oléate de méthyle)

^b TON = conversion (%) / charge catalytique (%)

^c Sélectivité : produit souhaité / (14+15+109+105+SM). Après calibration et intégration des aires des produits en chromatographie en phase gazeuse. SM : produits de Self-Métathèse

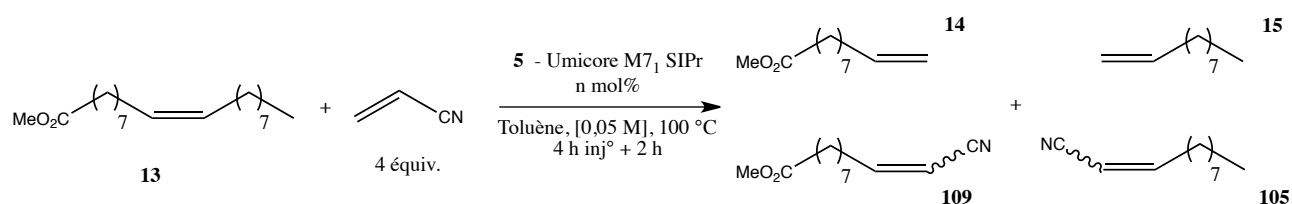
Dans ce tableau, nous notons la très bonne activité du catalyseur Hoveyda II ainsi que celle du catalyseur Zannan qui conduisent, chacun, à une très bonne conversion avec 92 et 91% respectivement, pour des TONs de 3680 et 3640 (Tableau 15, Entrées 1 et 2). La conversion de 85% atteinte par l'utilisation du catalyseur Umicore M5₁, bien qu'en deçà des 2 autres résultats obtenus, reste bonne avec un TON de 3400 (Tableau 15, Entrée 3).

Les sélectivités sont semblables à celles présentées dans les autres réactions de métathèse croisée vues précédemment avec une formation majoritaire des produits **109** et **105** (nitrile ester et nitrile court). On note aussi une moindre formation du produit de self-métathèse comparé, encore une fois, aux exemples précédents effectués avec une même charge catalytique.

Le catalyseur Umicore M7₁ SIPr a également été utilisé dans cette réaction de métathèse croisée entre l'oléate de méthyle et l'acrylonitrile, dans les conditions opératoires précédentes avec une charge catalytique de 0,0125 et 0,025 mol%.

Ce résultat est présenté dans le Tableau 16.

Tableau 16 Métathèse croisée de l'oléate de méthyle avec l'acrylonitrile, addition lente du catalyseur



Entrée	5 - Umicore M7 ₁ SIPr	Conversion ^a	TON ^b	Sélectivité 14/15/109/105/ SM ^c
1	0,0125 mol%	64 %	5120	11/7/29/33/20
2	0,025 mol%	96 %	3840	8/7/36/39/9

^a Conversion GC donnée à l'aide du dodécane comme étalon interne (15% en masse/oléate de méthyle)

^b TON = conversion (%) / charge catalytique (%)

^c Sélectivité : produit souhaité / (14+15+109+105+SM). Après calibration et intégration des aires des produits en chromatographie en phase gazeuse. SM : produits de Self-Métathèse

Nous observons que l'utilisation du catalyseur Umicore M7₁ SIPr permet, avec une conversion de l'oléate de méthyle de 64%, d'atteindre un TON supérieur à 5000. À nouveau, nous notons une perte de la sélectivité pour les produits **109** et **105** (nitrile ester et nitrile court) et une augmentation de la formation de produits de self-métathèse par rapport aux réactions menées dans les conditions du Tableau 15.

F. Métathèse croisée de l'oléate de méthyle avec l'acrylate de méthyle

La réaction de métathèse entre l'oléate de méthyle et l'acrylate de méthyle donne accès à la formation théorique de 4 produits dont un diester insaturé (le diméthyl undéc-2-énoate **110**), deux monoesters insaturés (le méthyl undéc-2-énoate **108** et le méthyl 9-décénoate **14**) ainsi qu'un alcène terminal (le 1-décène **15**). Le produit **110** est un précurseur de polyamides ou bien encore de polyesters.

Cette réaction a déjà été développée par le groupe de M. A. R. Meier (Schéma 9).¹¹ Il réalise la réaction dans l'acrylate de méthyle (10 équivalents) avec une conversion de 97% à 0,2 mol% de catalyseur Hoveyda II (TON 485) avec 5% de produits de self-métathèse. Avec une charge catalytique réduite de moitié (0,1 mol%) la conversion chute de près de 20% (79% conversion) tandis que la formation de produits de self-métathèse atteint 22%.

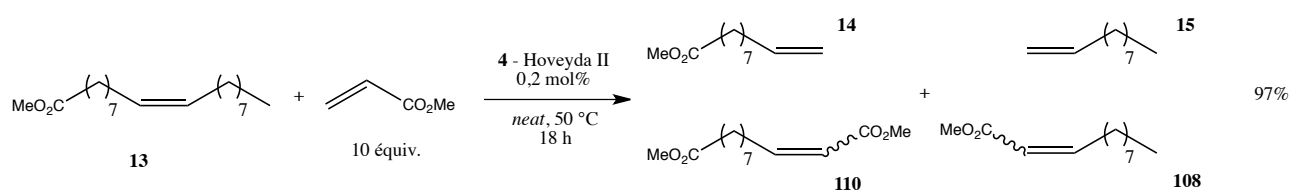
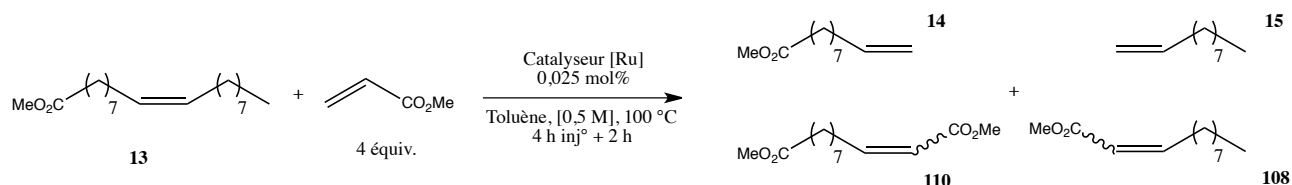


Schéma 9 - Métathèse croisée de l'oléate de méthyle avec de l'acrylate de méthyle - résultats de M. A. R. Meier

Concernant ces travaux de thèse, les différentes réactions menées avec les meilleurs catalyseurs sont présentées dans le Tableau 17 utilisant 0,025 mol% de catalyseur en présence d'un excès d'acrylate de méthyle (4 équiv.) dans du toluène distillé, à 100 °C pour une durée de 6 heures, avec une injection d'une durée de 4 heures du catalyseur observée auparavant comme étant la durée d'addition optimale, déterminée par des réactions préliminaires.

Tableau 17 Métathèse croisée de l'oléate de méthyle avec l'acrylate de méthyle, addition lente du catalyseur et tests de catalyseurs



Entrée	Catalyseur	Conversion ^a	TON ^b	Sélectivité 14/15/110/108/ SM ^c
1	4 - Hoveyda II	83 %	3320	4/3/43/39/11
2	13 - Zannan	86 %	3440	4/6/40/40/10
3	10 - Umicore M5 ₁	83 %	3320	6/7/42/35/10

^a Conversion GC donnée à l'aide du dodécane comme étalon interne (15% en masse/oléate de méthyle)

^b TON = conversion (%) / charge catalytique (%)

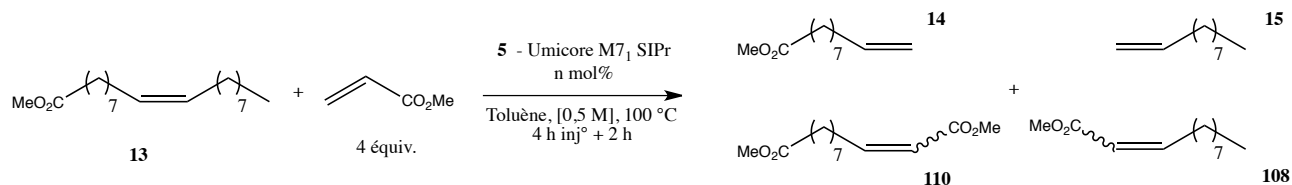
^c Sélectivité : produit souhaité / (14+15+110+108+SM). Après calibration et intégration des aires des produits en chromatographie en phase gazeuse. SM : produits de Self-Métathèse

Le meilleur résultat présenté dans ce tableau, concerne l'utilisation du catalyseur Zannan, avec une conversion de 86% de l'oléate de méthyle pour un TON de 3440 (Tableau 17, Entrée 2). L'activité des catalyseurs Hoveyda II et Umicore M5₁ pour cette réaction de métathèse croisée, avec 83% de conversion pour un TON de 3320, est comparable à l'activité du catalyseur Zannan (Tableau 17, Entrées 1 et 2). Les sélectivités sont semblables à celles présentées dans les autres réactions de métathèse croisée vues précédemment avec une formation majoritaire des produits **110** et **108** (diester et ester court).

Le catalyseur Umicore M7₁ SIPr **5** a également été utilisé dans cette réaction de métathèse croisée entre l'oléate de méthyle et l'acrylate de méthyle, dans les conditions réactionnelles précédentes mais avec une charge catalytique de 0,0125 et 0,025 mol%.

Ces résultats sont présentés dans le Tableau 18.

Tableau 18 Métathèse croisée de l'oléate de méthyle avec l'acrylate de méthyle, addition lente du catalyseur



Entrée	5 - Umicore M7 ₁ SIPr	Conversion ^a	TON ^b	Sélectivité 14/15/110/108/ SM ^c
1	0,0125 mol%	60 %	4800	6/9/35/33/17
2	0,025 mol%	91 %	3640	7/4/43/38/8

^a Conversion GC donnée à l'aide du dodécane comme étalon interne (15% en masse/oléate de méthyle)

^b TON = conversion (%) / charge catalytique (%)

^c Sélectivité : produit souhaité / (14+15+110+108+SM). Après calibration et intégration des aires des produits en chromatographie en phase gazeuse. SM : produits de Self-Métathèse

L'utilisation du catalyseur Umicore M7₁ SIPr **5** permet d'atteindre une conversion de 60% avec une charge de 0,0125 mol% pour la réaction de métathèse croisée entre l'oléate de méthyle et l'acrylate de méthyle, pour un TON de 4800. La formation de produits de self-métathèse se fait au détriment de la sélectivité pour les produits **110** et **108** en comparaison des réactions menées dans les conditions du Tableau 17.

G. Ethénolyse de l'oléonitrile

L'éthénolyse correspond formellement à la métathèse croisée entre une molécule d'éthylène et une molécule d'une oléfine comportant une insaturation interne. Cette réaction fait l'objet d'un traitement bibliographique exhaustif dans le Chapitre I de cette thèse, traitant le clivage d'oléfines internes par des oléfines courtes non fonctionnalisées.

L'intérêt d'une telle réaction réside dans l'utilisation de l'éthylène qui est un réactif et un partenaire de métathèse croisée présentant un bas coût et donnant accès à deux produits présentant des insaturations en position terminale.

L'utilisation d'un tel procédé permet, en partant de molécule d'une grande masse molaire comportant une ou plusieurs insaturations internes, d'obtenir des oléfines terminales, plus courtes, d'une valeur ajoutée supérieure aux produits de départ. Dans le cas qui nous intéresse, des réactions concurrentes de self-métathèse de l'oléonitrile et de self-métathèse des oléfines terminales formées peuvent avoir lieu et doivent être réduites au minimum.

Dans le cadre de cette thèse, l'éthénolyse est un outil de choix pour obtenir les nitriles dits «courts», servant d'additifs pour le carburant utilisé dans l'aviation, car elle permet de valoriser d'une nouvelle manière, l'oléonitrile. En effet, la métathèse croisée entre une molécule d'oléonitrile et une molécule d'éthylène va permettre de couper la double liaison interne et ainsi de former un nitrile comportant une insaturation terminale, le 9-décènenitrile **106**, ainsi qu'un alcène terminal, le 1-décène **15** (Schéma 10). Si de nombreuses études ont été menées sur l'éthénolyse de l'oléate de méthyle (et des esters méthyliques d'acides gras - FAMES, en général), l'éthénolyse de l'oléonitrile n'a pas été rapportée.

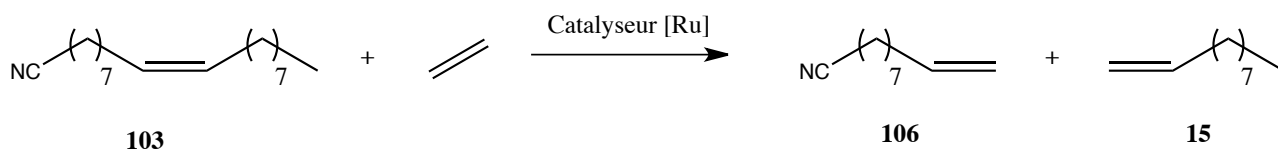


Schéma 10 - Ethénolyse appliquée à l'oléonitrile

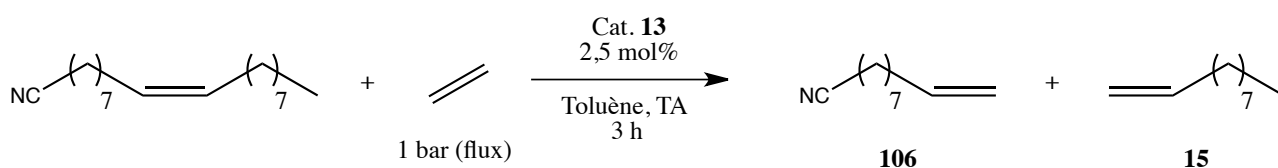
Dans un premier temps, nous avons étudié cette réaction dans des conditions douces afin de déterminer le ou les catalyseurs les plus actifs et sélectifs dans des conditions faciles à mettre en oeuvre et ne présentant pas de risques particuliers, comme la pression d'éthylène par exemple.

Ces premières réactions ont été réalisées en utilisant 0,5 mmol d'oléonitrile en présence de 2,5 mol % de catalyseur sous un flux d'éthylène, dans du toluène distillé pour une durée de 3 heures à température ambiante.

Ces résultats sont présentés dans les Tableaux 19 et 20.

L'oléonitrile utilisé du Tableau 19 au Schéma 11 est purifié sur une colonne de silice comme dans la Partie II. L'éthylène est de grade N35 (Air Liquide), contenant moins de 2 ppm de soufre, 5 ppm de CO₂ et H₂O, 10 ppm de O₂ et H₂, 430 ppm d'hydrocarbure de formule C_nH_m.

Tableau 19 Ethénolyse de l'oléonitrile, tests de concentration en substrat du milieu réactionnel



Entrée	Volume ^a	Conversion ^b	TON ^c
1	1 mL (0,5 M)	90 %	37
2	3 mL (0,17 M)	91 %	36
3	10 mL (0,05 M)	86 %	35

^a Volume du toluène (concentration en oléonitrile)

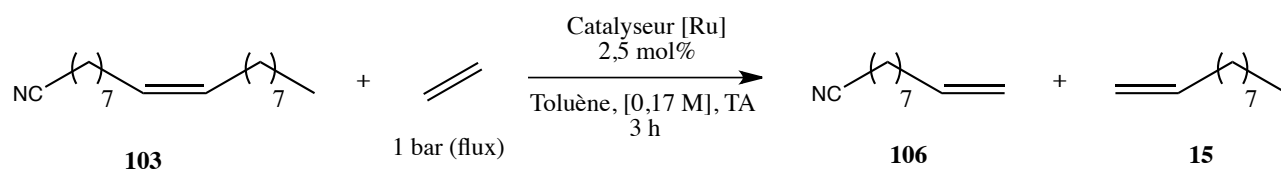
^b Conversion GC donnée à l'aide du dodécane comme étalon interne (15% en masse/oléonitrile)

^c TON = conversion (%) / charge catalytique (%)

Les résultats de ce tableau montrent qu'une concentration de 0,17 M est optimale pour la réaction d'éthénolyse de l'oléonitrile (Tableau 19, Entrée 2). Une plus forte concentration, à 0,5 M, ne semble pas être préjudiciable à la réaction (il a été vérifié qu'elle l'était à plus faible charge catalytique) tandis qu'une plus grande dilution, quant à elle, montre déjà une diminution de la

conversion malgré la forte charge en catalyseur (Tableau 19, Entrées 1 et 3). La concentration optimale du substrat ayant été déterminée, l'évaluation d'autres catalyseurs a été effectuée.

Tableau 20 Ethénolyse de l'oléonitrile, tests préliminaires d'activité des catalyseurs de métathèse



Entrée	Catalyseur	Conversion ^a	Sélectivité 106+15/SM ^b	TON ^c
1	4 - Hoveyda II	91 %	96/4	37
2	13 - Zannan	91 %	97/3	37
3	6 - Umicore M1	45 %		18
4	7 - Umicore M2	83 %	93/7	33
5	8 - Umicore M3 ₁	60 %		24
6	9 - Umicore M4 ₁	20 %		8
7	10 - Umicore M5 ₁	84 %	96/4	34
8	11 - Umicore M5 ₂	40 %		16
9	1 - Grubbs I	45 %		18
10	2 - Grubbs II	82 %	91/9	33
11	3 - Hoveyda I	80 %	95/5	32
12	12 - Anzhelika Cat.	82 %	95/5	33

^a Conversion GC donnée à l'aide du dodécane comme étalon interne (15% en masse/oléonitrile)

^b Après calibration et intégration des aires des produits en chromatographie en phase gazeuse. SM : produits de Self-Métathèse

^c TON = conversion (%) / charge catalytique (%)

Les tests préliminaires de catalyseurs pour cette réaction d'éthénolyse de l'oléonitrile, bien que réalisés avec une forte charge catalytique, montrent d'emblée des différences d'activité notoires entre les différents catalyseurs.

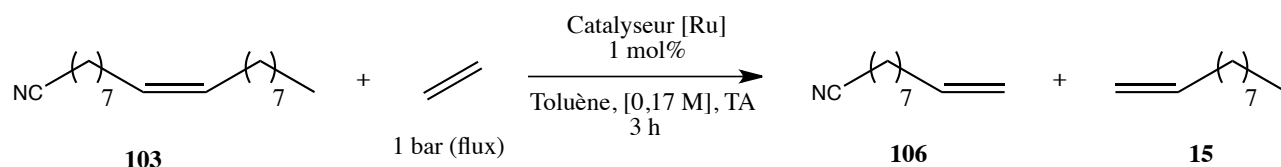
Dans un premier temps, on note la très faible conversion obtenue avec l'utilisation du catalyseur Umicore M4₁, avec 20% de conversion (Tableau 20, Entrée 6). D'autres catalyseurs montrent des activités relativement moyennes, c'est le cas pour les Umicore M1, M3₁, M5₂ et Grubbs I qui conduisent respectivement à 45, 60, 40 et 45% de conversion (Tableau 20, Entrées 3, 5, 8 et 9). Cependant, l'utilisation de certains catalyseurs permet d'accéder à de bonnes conversions, c'est le cas des Umicore M2, M5₁ et Grubbs II qui conduisent respectivement à 83, 84 et 82% de conversion (Tableau 20, Entrées 4, 7 et 10). Enfin, dans ce tableau, se détachent les résultats obtenus avec les catalyseurs Hoveyda II et Zannan qui, dans ces conditions, permettent d'atteindre la même très bonne conversion de 91% (Tableau 20, Entrées 1 et 2).

Enfin, la sélectivité pour les produits de métathèse croisée, dont le nitrile court, est supérieure à 91% pour les catalyseurs les plus efficaces et atteint même les 97% dans le cas du catalyseur Zannan (Tableau 20, Entrées 1, 2, 4, 7, 10, 11 et 12). Le catalyseur développé au laboratoire³⁵ (Anzhelika Cat.) bien que très robuste et s'activant, pour une meilleure activité, à de plus haute température que la température ambiante montre ici une bonne conversion de 82% et une sélectivité pour les produits de métathèse croisée comparable aux meilleurs catalyseurs utilisés (Tableau 20, Entrée 12).

Tout en gardant les mêmes conditions réactionnelles et afin d'améliorer la productivité de la réaction, la charge en catalyseur a été diminuée à 1 mol%.

Ces résultats sont présentés dans le tableau 21.

³⁵ A. Kabro, T. Roisnel, C. Fischmeister, C. Bruneau, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12255

Tableau 21 Ethénolyse de l'oléonitrile, tests de catalyseurs et diminution de la charge en catalyseur


Entrée	Catalyseur	Conversion ^a	Rendement isolé (106/15)	Sélectivité 106+15/SM ^b	TON ^c
1	4 - Hoveyda II	82 %	69 % / 77 %	96/4	82
2	13 - Zannan	83 %	70 % / 76 %	93/7	83
3	10 - Umicore M5 ₁	83 %	70 % / 75 %	96/4	83
4	3 - Hoveyda I	70 %	64 % / 66 %	91/9	70
5	12 - Anzhelika Cat.	73 %	66 % / 70 %	91/9	73

^a Conversion GC donnée à l'aide du dodécane comme étalon interne (15% en masse/oléonitrile)

^b Après calibration et intégration des aires des produits en chromatographie en phase gazeuse. SM : produits de Self-Métathèse

^c TON = conversion (%) / charge catalytique (%)

Ce tableau nous montre que malgré la diminution par 2,5 de la charge en catalyseur, les conversions restent bonnes pour les catalyseurs Hoveyda II et Zannan avec 82 et 83% de conversion (Tableau 21, Entrées 1 et 2). Dans le cas de l'utilisation du catalyseur Umicore M5₁, la conversion obtenue est similaire à celle obtenue avec une charge de 2,5 mol% (Tableau 21, Entrée 3 et Tableau 21, Entrée 7).

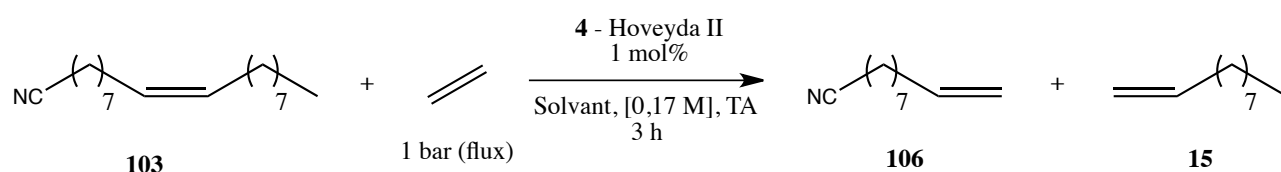
Le test de deux autres catalyseurs de métathèse de première génération, bien qu'aboutissant à de bonnes conversions ne concurrence toujours pas l'utilisation des catalyseurs de métathèse de seconde génération (Tableau 21, Entrées 4 et 5).

La sélectivité pour la formation des produits de métathèse croisée est toujours très bonne, supérieure à 91%, avec une sélectivité de 96% pour les catalyseurs Hoveyda II et Umicore M5₁ (Tableau 21, Entrées 1 et 3).

À ce stade des investigations réactionnelles, il a été jugé opportun de tester un éventail de solvants pour évaluer l'effet sur la réaction d'éthénolyse de l'oléonitrile. Ces tests ont été réalisés sous 1 bar d'éthylène à température ambiante, en présence de 1 mol% de catalyseur (conditions du Tableau 21).

Ces résultats sont présentés dans le Tableau 22.

Tableau 22 Ethénolyse de l'oléonitrile, tests de solvants



Entrée	Solvant	Conversion ^a	TON ^b
1	Toluène	82 %	82
2	Pentane	43 %	43
3	Cyclohexane	36 %	36
4	Méthoxycyclopentane (CPME)	63 %	63
5	Ether dibutylique	52 %	52
6	Carbonate de diméthyle	71 %	71

^a Conversion GC donnée à l'aide du dodécane comme étalon interne (15% en masse/oléonitrile)

^b TON = conversion (%) / charge catalytique (%)

De tous les solvants utilisés, le toluène est celui dans lequel la réaction d'éthénolyse conduit à la meilleure conversion du substrat de départ (Tableau 22, Entrée 1). Cependant, des solvants comme le carbonate de diméthyle ou bien encore le méthoxycyclopentane ne sont pas à exclure à la vue des conversions de 71 et 63% obtenues respectivement (Tableau 22, Entrées 4 et 7). Ces résultats sont

en accord avec ceux que van Es et *al.* ont montré où le toluène solubilise mieux l'éthylène que les n-alcanes ou le carbonate de diméthyle.³⁶

Si aucun solvant n'est meilleur que le toluène, la possibilité d'effectuer la réaction d'éthénolyse de l'oléonitrile, sans solvant, a été envisagée. En reproduisant des conditions performantes de la littérature concernant l'éthénolyse de l'oléate de méthyle sans solvant, une pression de 15 bar d'éthylène à 40 °C, pendant 4 heures, a été appliquée (Schéma 11).³⁷

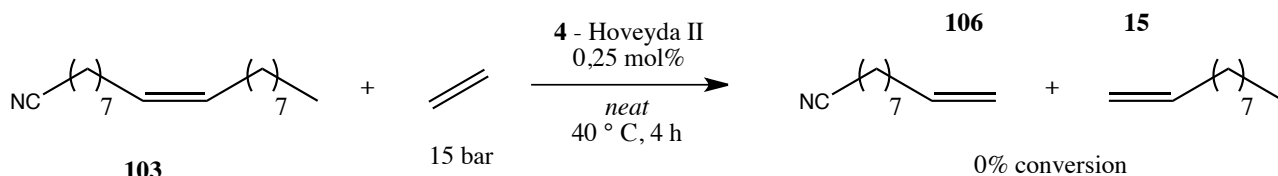


Schéma 11 - Ethénolyse de l'oléonitrile, sans solvant

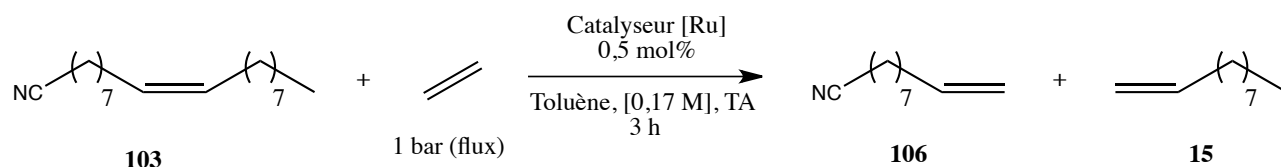
Encore une fois, l'hypothèse selon laquelle l'oléonitrile est un substrat à la réactivité différente de l'oléate de méthyle se vérifie dans cet exemple. Là où les travaux de R. H. Grubbs permettent d'obtenir des TONs de l'ordre de 5000, pour l'éthénolyse de l'oléate de méthyle, ici nous n'observons aucune conversion de l'oléonitrile (Schéma 11).

Toujours dans le même souci d'augmentation des TONs, de nouvelles expériences ont été réalisées dans ces conditions réactionnelles voisines, en utilisant 0,5 mol% de catalyseur (Tableau 23).

³⁶ F. van der Klis, J. Le Nôtre, R. Blaauw, J. van Haveren, D. S. van Es, *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.* **2012**, 114, 911

³⁷ R. M. Thomas, B. K. Keitz, T. M. Champagne, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 7490

Tableau 23 Ethénolyse de l'oléonitrile



Entrée	Catalyseur	Conversion ^a	Rendement isolé (106/15)	Sélectivité 106+15/SM ^b	TON ^c
1	4 - Hoveyda II	79 %	61 % / 68 %	92/8	158
2	13 - Zannan	82 %	67 % / 75 %	92/8	164
3	10 - Umicore M5 ₁	79 %	63 % / 70 %	93/7	158

^a Conversion GC donnée à l'aide du dodécane comme étalon interne (15% en masse/oléonitrile)

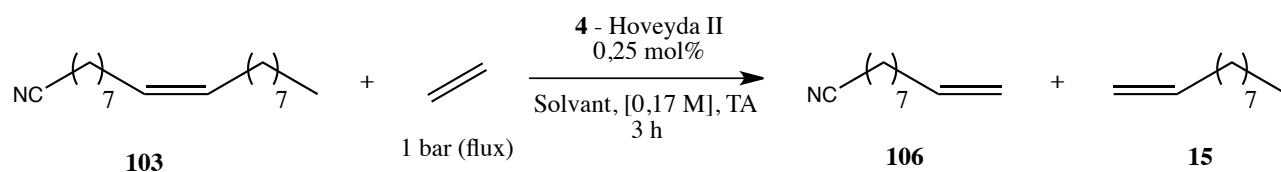
^b Après calibration et intégration des aires des produits en chromatographie en phase gazeuse. SM : produits de Self-Métathèse

^c TON = conversion (%) / charge catalytique (%)

À nouveau, la diminution de la charge catalytique par deux ne semble pas avoir de conséquence sur les conversions obtenues qui sont toujours très bonnes pour les trois catalyseurs utilisés (Tableau 23, Entrées 1, 2 et 3) puisque les conversions obtenues restent sensiblement identiques, de l'ordre de 80%. Dans les 3 expériences présentées, des sélectivités satisfaisantes pour la formation du nitrile court, de 92 et 93%, sont obtenues (Tableau 23, Entrée 3).

Dans le Tableau 24, est montré un essai réalisé avec, pour la même réaction, une charge en catalyseur de 0,25 mol% du catalyseur Hoveyda II.

Tableau 24 Ethénolyse de l'oléonitrile



Entrée	Conversion ^a	TON ^b
1	31 %	124

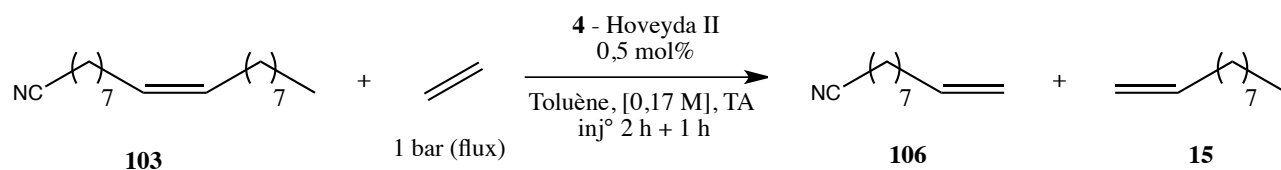
^a Conversion GC donnée à l'aide du dodécane comme étalon interne (15% en masse/oléonitrile)

^b TON = conversion (%) / charge catalytique (%)

Malheureusement, le résultat obtenu en terme de conversion et donc de TON est moins bon que les résultats présentés dans le Tableau 22.

Des techniques comme le bullage de l'éthylène dans le milieu réactionnel ou l'addition lente du catalyseur comme présentée dans le Tableau 25, n'ont apporté aucune amélioration. Les limites de cette réaction, dans ces conditions douces, semblent être atteintes.

Tableau 25 Ethénolyse de l'oléonitrile, addition lente du catalyseur



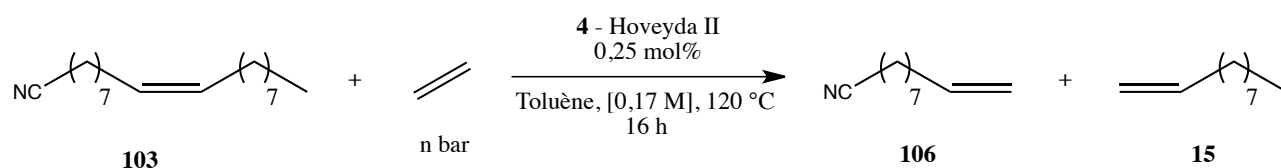
Entrée	Conversion ^a	TON ^b
1	74 %	148

^a Conversion GC donnée à l'aide du dodécane comme étalon interne (15% en masse/oléonitrile)

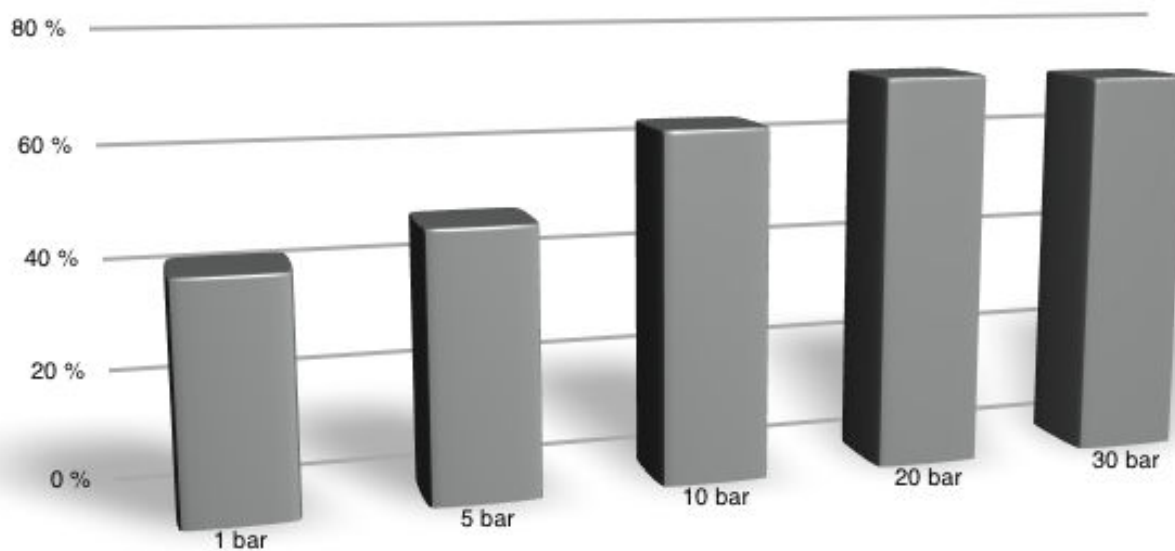
^b TON = conversion (%) / charge catalytique (%)

Nous avons alors fait varier la quantité d'éthylène en opérant sous pression dans des autoclaves dans le but de trouver la pression optimale à appliquer à la réaction pour une température placée à 120 °C, pendant 16 heures afin d'optimiser au mieux la conversion de l'oléonitrile (cette longue durée de réaction n'a aucun effet délétère sur la sélectivité) (Tableau 26).

Tableau 26 Ethénolyse de l'oléonitrile, variation de la pression d'éthylène en autoclave



Conversion



Pression

Entrée	Pression	Conversion ^a	TON ^b
1	1 bar	42 %	168
2	5 bar	48 %	192
3	10 bar	63 %	252
4	20 bar	71 %	284
5	30 bar	70 %	280

^a Conversion GC donnée à l'aide du dodécane comme étalon interne (15% en masse/oléonitrile)

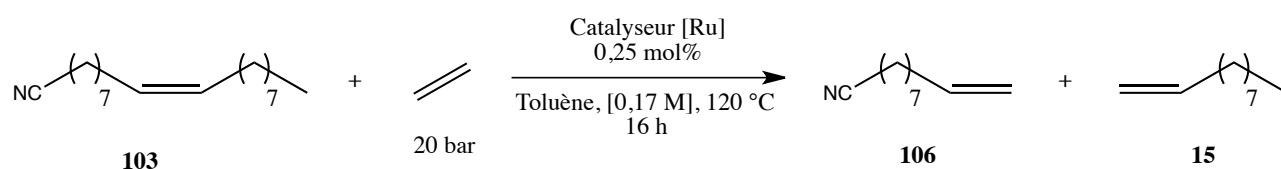
^b TON = conversion (%) / charge catalytique (%)

Ces résultats et l'allure du graphique en résultant montrent que la pression optimale en éthylène à appliquer pendant la réaction d'éthénolyse est de 20 bar (Tableau 26, Entrée 4). De plus faibles pressions en éthylène semble affecter la conversion de manière significative (Tableau 26, Entrées 1, 2 et 3) tandis qu'une plus forte pression n'apporte rien en terme de productivité à la réaction, on se trouve en présence d'un plateau en terme de valeurs de conversion (Tableau 26, Entrée 5).

Ces conditions réactionnelles, à savoir 0,5 mmol d'oléonitrile pour 3 mL de toluène distillé, placés dans un réacteur de type Parr pressurisé avec 20 bar d'éthylène, à 120 °C pendant une nuit, ont été utilisées pour tester l'activité des catalyseurs les plus performants dans les tests initiaux.

Ces résultats sont présentés dans le Tableau 27.

Tableau 27 Ethénolyse de l'oléonitrile en autoclave, tests de catalyseurs



Entrée	Catalyseur	Conversion ^a	Sélectivité 106+15/SM ^b	TON ^c
1	4 - Hoveyda II	71 %	90/10	284

Entrée	Catalyseur	Conversion ^a	Sélectivité 106+15/SM ^b	TON ^c
2	13 - Zannan	52 %	87/13	208
3	10 - Umicore M5 ₁	36 %	non calculée	144

^a Conversion GC donnée à l'aide du dodécane comme étalon interne (15% en masse/oléonitrile)

^b Après calibration et intégration des aires des produits en chromatographie en phase gazeuse. SM : produits de Self-Métathèse

^c TON = conversion (%) / charge catalytique (%)

Finalement, ces conditions réactionnelles plus dures ne sont profitables, en terme de TONs, que pour l'utilisation des catalyseurs Hoveyda II et Zannan qui conduisent respectivement à des TONs de 284 et 208, cependant avec une conversion moyenne dans le cas du Zannan (Tableau 27, Entrées 1 et 2). Dans le cas du catalyseur Umicore M5₁, le TON obtenu est même moins bon que celui de l'Entrée 3 du Tableau 23, obtenu avec 0,5 mol% de catalyseur sous 1 bar d'éthylène, à température ambiante (Tableau 27, Entrée 3).

Les sélectivités atteintes dans les conditions présentées sont toujours très satisfaisantes et atteignent même les 90% pour la formation des produits de métathèse croisée dans le cas de l'utilisation du catalyseur Hoveyda II (Tableau 27, Entrées 1 et 2).

Au delà de ces premiers résultats et au moment d'effectuer ces réactions, l'état de l'art sur l'éthénolyse de dérivés d'acide gras par des catalyseurs de métathèse classiques et commerciaux (exception faite des catalyseurs développés par Bertrand et Grubbs portant un ligand de type CAAC)³⁸ tendait à prouver que les réactions de métathèse croisée entre une longue chaîne aliphatique comportant une insaturation interne et l'éthylène, étaient catalysées efficacement et sélectivement par des catalyseurs de première génération.³⁹ En effet, l'utilisation de catalyseur de seconde génération dans le cas de l'éthénolyse de l'oléate de méthyle présentait une moindre

³⁸ a) D. R. Anderson, T. Ung, G. Mkrtumyan, G. Bertrand, R. H. Grubbs, Y. Schrodi, *Organometallics*, **2008**, 27, 563. b) Y. Schrodi, T. Ung, A. Vargas, G. Mkrtumyan, C. W. Lee, T. M. Champagne, R. L. Pederson, S. H. Hong, *Clean Soil Air Water*, **2008**, 36, 669. c) T. W. Abraham, H. Kaido, C. W. Lee, R. L. Pederson, Y. Schrodi, M. J. Tupy, WO **2008/048522**

³⁹ a) G. S. Forman, A. E. McConnell, M. J. Hanton, A. M. Z. Slawin, R. P. Tooze, W. J. van Rensburg, W. H. Meyer, C. Dwyer, M. M. Kirk, D. W. Serfontein, *Organometallics*, **2004**, 23, 4824. b) G. S. Forman, R. M. Bellabarba, R. P. Tooze, A. M. Z. Slawin, R. Karch, R. Winde, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 5513

sélectivité pour les produits de métathèse croisée en faveur des produits de self-métathèse^{37,40} et une isomérisation non contrôlée et chaotique du substrat de départ et des produits formés à des températures supérieures à 50 °C.^{21a,41}

Ici, l'utilisation des catalyseurs de seconde génération ne pose pas ces problèmes et s'avère judicieuse car ils conduisent aux meilleures conversions (Tableau 27).

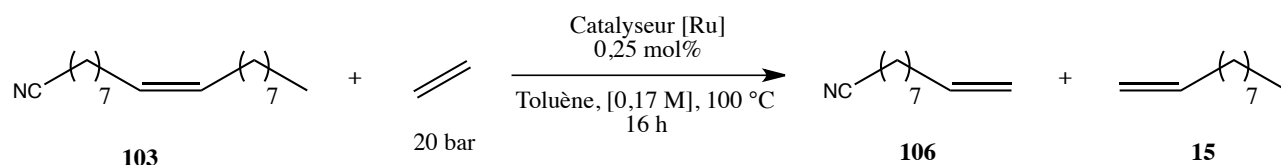
Cette observation tend, aussi, à prouver une spécificité de l'oléonitrile vis-à-vis de la réaction d'éthénolyse en comparaison de l'éthénolyse de l'oléate de méthyle car, même à haute température, nous n'observons pas d'isomérisation du substrat de départ ou des produits issus de la métathèse croisée. Plus précisément, il semble que la fonction nitrile inhibe les réactions de migration de double liaison sur la chaîne aliphatique. Cette assertion a été validée pour la réaction d'éthénolyse de l'oléate de méthyle à 70 °C avec 10 bar d'éthylène en présence de 4 équivalents d'acétonitrile où nous avons observé ni l'isomérisation du substrat ni celle des produits de la métathèse croisée.

La température, de 120 °C, fixée au départ pour les réactions sous pression pouvait s'avérer être trop élevée et, peut-être, conduire à une désactivation rapide du catalyseur. Afin de vérifier cette hypothèse, la même réaction conduite à 100 °C a été mise en oeuvre (Tableau 28).

⁴⁰ De récents travaux portant sur des catalyseurs de seconde génération ont depuis permis des conversions et des sélectivités excellentes : a) [Ref42] R. M. Thomas, B. K. Keitz, T. M. Champagne, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7490. b) H. Miyazaki, M. B. Herbert, P. Liu, X. Dong, X. Xu, B. K. Keitz, T. Ung, G. Mkrtumyan, K. N. Houk, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 5848

⁴¹ a) C. Thurier, Thèse Université de Rennes 1, **2007**. b) observations confirmées par des manipulations au cours de cette thèse

Tableau 28 Ethénolyse de l'oléonitrile en autoclave à 100 °C



Entrée	Catalyseur	Conversion ^a	TON ^b
1	4 - Hoveyda II	61 %	244
2	13 - Zannan	56 %	224
3	10 - Umicore M5 ₁	52 %	208

^a Conversion GC donnée à l'aide du dodécane comme étalon interne (15% en masse/oléonitrile)

^b TON = conversion (%) / charge catalytique (%)

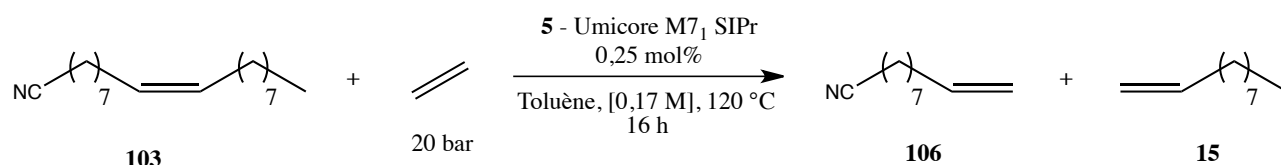
L'hypothèse formulée auparavant se vérifie en grande partie puisque les conversions pour les réactions d'éthénolyse utilisant les catalyseurs Zannan et Umicore M5₁ sont meilleures, avec respectivement 56 et 52% (Tableau 28, Entrées 2 et 3). Cependant, dans le cas de l'utilisation du catalyseur Hoveyda II, la conversion de 61% du substrat de départ est moins bonne que celle dans le Tableau 26 qui possède le meilleur TON, jusqu'alors, pour une réaction d'éthénolyse de l'oléonitrile (Tableau 28, Entrée 1).

À ce stade de la recherche, la réaction d'éthénolyse de l'oléonitrile atteint, pour le meilleur résultat, un TON de 284, ce qui est beaucoup trop faible pour envisager une industrialisation du procédé compte tenu du coût élevé des catalyseurs de métathèse.

Nous avons, ensuite, comme présenté dans la réaction de métathèse croisée entre l'oléonitrile et l'acrylonitrile, utilisé le catalyseur Umicore M7₁ SIPr afin de vérifier si son activité en métathèse croisée avec l'oléonitrile pouvait être étendue à la réaction d'éthénolyse. Nous l'avons donc utilisé dans les conditions réactionnelles qui avaient donné le meilleur résultat jusqu'alors et décrites dans le Tableau 27. Ce résultat est présenté dans le Tableau 29.

À partir du Tableau 29 et jusqu'à la fin de ce chapitre (hors précision écrite), l'oléonitrile est purifié sur alumine neutre (sans solvant) et contient une plus faible concentration en peroxyde (voir Chapitre 3).

Tableau 29 Ethénolyse de l'oléonitrile, test préliminaire du Umicore M7₁ SIPr



Entrée	Conversion ^a	Sélectivité 106+15/SM ^b	TON ^c
1	98 %	92/8	392

^a Conversion GC donnée à l'aide du dodécane comme étalon interne (15% en masse/oléonitrile)

^b Après calibration et intégration des aires des produits en chromatographie en phase gazeuse. SM : produits de Self-Métathèse

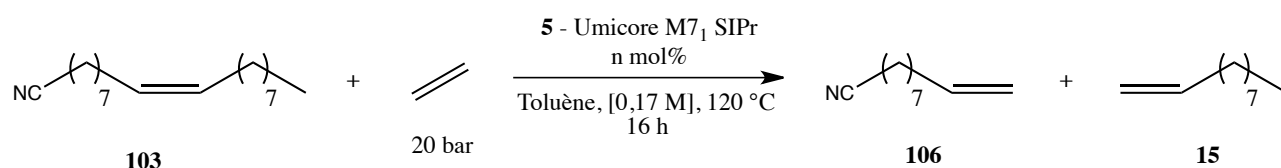
^c TON = conversion (%) / charge catalytique (%)

La conversion de 98% obtenue avec l'utilisation du catalyseur Umicore M7₁ SIPr est excellente et conduit à un TON de 392 (Tableau 29, Entrée 1).

La sélectivité de 92% pour les produits de métathèse croisée, dont le nitrile court, est aussi très bonne.

Ce résultat encourageant, nous a menés à réaliser d'autres expériences en diminuant la charge catalytique, pour augmenter la productivité de la réaction (Tableau 30).

Tableau 30 Ethénolyse de l'oléonitrile, Umicore M7₁ SIPr



Entrée	Charge Cat. (mol%)	Conversion ^a	Sélectivité CM/SM ^b	TON ^c
1	0,125	86 %	92/8	688
2	0,06	55 %	90/10	880
3	0,03	28 %	non calculée	933

^a Conversion GC donnée à l'aide du dodécane comme étalon interne (15% en masse/oléonitrile)

^b Après calibration et intégration des aires des produits en chromatographie en phase gazeuse. SM : produits de Self-Métathèse

^c TON = conversion (%) / charge catalytique (%)

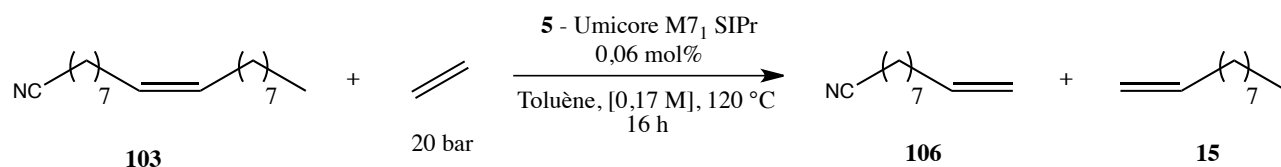
Dans ce tableau, nous observons qu'avec 0,0125 mol% de catalyseur, la conversion de 86% du substrat de départ est bonne et nous obtenons un TON de 688 (Tableau 30, Entrée 1). En ce qui concerne les deux autres entrées de ce tableau, bien que la charge en catalyseur diminue à chaque fois de moitié et que les conversions diminuent aussi, avec 55% de conversion pour 0,06 mol% d'Umicore M7₁ SIPr et 28% de conversion pour 0,03 mol% de catalyseur, qui sont des conversions respectivement moyenne et peu élevée, les TONs obtenus, quant à eux, sont toujours en augmentation et l'on arrive à tutoyer la barre des 1000 avec un TON de 933 (Tableau 30, Entrée 2 et 3).

Les sélectivités obtenues en produits d'éthénolyse, de 92 et 90%, restent stables et très satisfaisantes (Tableau 30, Entrées 1 et 2).

Après avoir obtenu ces nouveaux résultats, nous avons appliqué les conclusions des travaux qui sont présentés dans le Chapitre 3 sur la purification de l'oléonitrile à la réaction d'éthénolyse (Tableau 31). Les différentes purification de l'oléonitrile représentées ici sont la filtration sur

alumine neutre, l'huile brute chauffée à 200 °C durant 16 heures et l'huile issue de la filtration sur alumine chauffée à 200 °C durant 16 heures.

Tableau 31 Ethénolyse de l'oléonitrile, purification de l'oléonitrile



Entrée	Purification	Conversion ^a	Sélectivité 106+15/SM ^b	TON ^c
1	Brut ^d	31 %	non calculée	284
2	Alumine N	55 %	90/10	880
3	Brut + 200 °C	78 %	85/15	1248
4	Alumine N + 200 °C	88 %	88/12	1408

^a Conversion GC donnée à l'aide du dodécane comme étalon interne (15% en masse/oléonitrile)

^b Après calibration et intégration des aires des produits en chromatographie en phase gazeuse. SM : produits de Self-Métathèse

^c TON = conversion (%) / charge catalytique (%)

^d Utilisé comme reçu de chez Arkema, sans purification

Dans ce tableau, la preuve est faite que la purification thermique du substrat de départ est bénéfique pour la réaction d'éthénolyse de l'oléonitrile avec 78% de conversion pour un TON de 1248 et que, couplée à la filtration sur alumine neutre, on obtient une très bonne conversion de 88% pour un TON de 1408 (Tableau 31, Entrées 3 et 4).

Les différentes sélectivités observées, de 85 et 88%, pour la formation des produits de métathèse croisée sont, elles aussi, très bonnes (Tableau 31, Entrées 3 et 4).

H. Clivage de l'oléonitrile par des oléfines courtes

Il est nécessaire de rappeler qu'une partie des travaux de cette thèse concerne l'obtention de nitriles dits «courts» pouvant servir comme additifs pour le kérosène, à partir de l'oléonitrile. Les travaux de la partie précédente se sont focalisés sur une réaction particulière et bien connue de métathèse croisée utilisant l'éthylène, l'éthénolyse.

Cependant, un additif pour le carburant, puisque son rôle final est de servir à la combustion dans le moteur d'un aéronef, peut très bien présenter des variations d'une ou deux unités dans le nombre de carbone le composant.⁴² Et, comme présenté dans le Chapitre I, l'utilisation d'oléfines internes et courtes non fonctionnalisées pour le clivage d'oléfines internes offre l'avantage d'une catalyse dénuée d'espèces ruthénium-méthylidènes organométalliques connues pour être instables et ne permettant pas d'obtenir des TONs susceptibles de conduire à une industrialisation du procédé. C'est pourquoi nous avons décidé d'utiliser des homologues substitués de l'éthylène dans la réaction de métathèse croisée avec l'oléonitrile.

Le premier analogue sur lequel nous avons travaillé est le tétraméthyléthylène. Ce premier composé présente l'avantage d'être liquide à température ambiante.

A. Tétraméthyléthylène

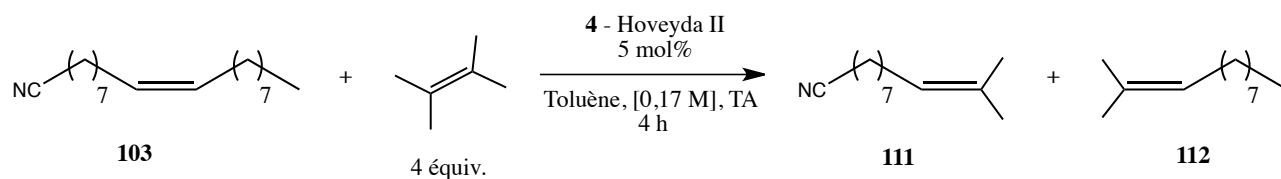
Pour cet essai avec le tétraméthyléthylène, nous avons utilisé 0,5 mmol d'oléonitrile en présence de 4 équivalents de tétraméthyléthylène, de 5 mol% du catalyseur Hoveyda II, dans du toluène distillé (0,1 M), à température ambiante pour une durée de 4 heures.

L'oléonitrile est purifié sur une courte colonne d'alumine neutre. Le tétraméthyléthylène est utilisé tel que reçu, sans purification.

Ce résultat est présenté dans le Tableau 32.

⁴² J.-L. Dubois WO **2010**/103223 A1

Tableau 32 Clivage de l'oléonitrile avec le tétraméthyléthylène



Entrée	Conversion ^a	TON ^b
1	74 %	15

^a Conversion GC donnée à l'aide du dodécane comme étalon interne (15% en masse/oléonitrile)

^b TON = conversion (%) / charge catalytique (%)

Malgré les 5 mol% de catalyseur Hoveyda II, la conversion de 74% obtenue ainsi que la faible sélectivité font qu'il n'est pas envisageable d'atteindre des TONs élevés avec le tétraméthyléthylène comme partenaire de métathèse croisée (Tableau 32). Ce résultat s'explique, en partie, par l'encombrement stérique du réactif qui ne facilite pas la formation des ruthénacycles intermédiaires.

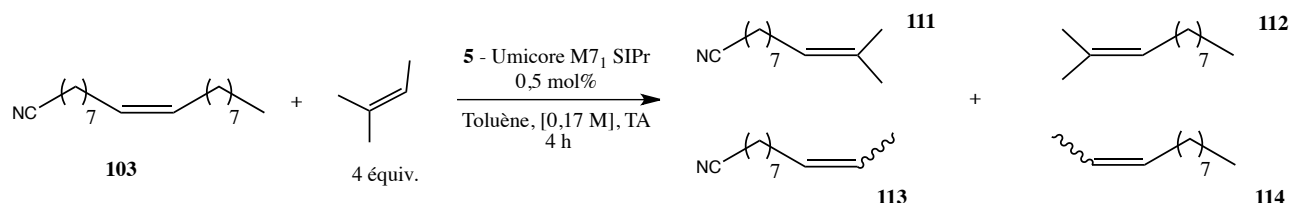
2. 2-méthyl-2-butène

Suite à ce résultat décevant, nous avons utilisé un dérivé moins encombré que le tétraméthyléthylène mais tout aussi simple à mettre en oeuvre, le 2-méthyl-2-butène. Comme il est décrit dans le Chapitre I, cette courte oléfine interne a déjà fait l'objet d'une publication sur l'indexation de la position des insaturations dans les huiles, par analyse GC/MS des fragments issus de la réaction de métathèse croisée.⁴³

Le premier essai concernant cette réaction a été réalisé avec 0,5 mmol d'oléonitrile en présence de 4 équivalents de 2-méthyl-2-butène, de 0,5 mol% du catalyseur Umicore M7₁ SIPr, dans du toluène distillé (0,1 M), à température ambiante pendant 4 heures.

L'oléonitrile est purifié sur une courte colonne d'alumine neutre. Le 2-méthyl-2-butène est utilisé tel que reçu, sans purification (Tableau 33).

Tableau 33 Clivage de l'oléonitrile avec le 2-méthyl-2-butène



Entrée	Conversion ^a	Sélectivité 111/112/113/114/SM ^b	TON ^c
1	99 %	43/40/7/7/3	198

^a Conversion GC donnée à l'aide du dodécane comme étalon interne (15% en masse/oléonitrile)

^b Sélectivité : produit souhaité / (111+112+113+114+SM). Après calibration et intégration des aires des produits en chromatographie en phase gazeuse. SM : produits de Self-Métathèse

^c TON = conversion (%) / charge catalytique (%)

⁴³ Y. Kwon, S. Lee, D.-C. Oh, S. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 8275

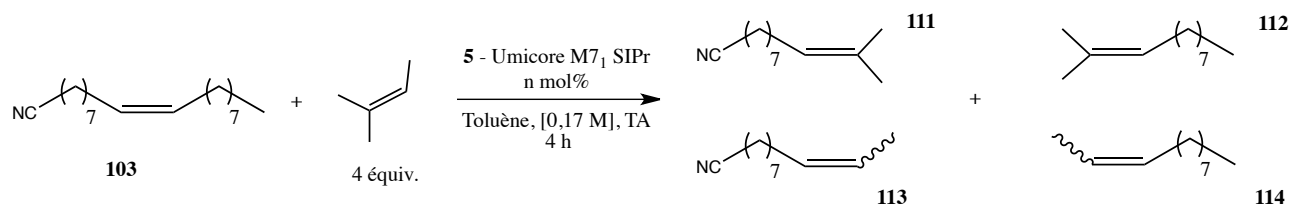
Ce résultat, contrairement à celui obtenu avec le tétraméthyléthylène, est excellent. La conversion de 99%, pour un TON de 198, de l'oléonitrile pour 0,5 mol% de catalyseur montre que le 2-méthyl-2-butène est un partenaire de métathèse de choix, et dont la triple substitution ne semble pas avoir d'effet délétère sur l'efficacité de la catalyse (Tableau 33, Entrée 1).

Les produits majoritaires de cette réaction sont les produits **111** et **112**. La sélectivité pour ces deux produits n'est pas totale et l'on observe les produits **113** et **114**, dans une moindre proportion. Cependant, comme rappelé en introduction de cette Partie VIII, la variation d'un atome de carbone dans la chaîne pour un produit destiné à être utilisé comme carburant n'est pas préjudiciable et les produits **113** et **114** sont tout aussi intéressants. On remarquera la faible formation de produits issus de la self-métathèse.

Ce très bon résultat préliminaire nous a conduits à réaliser, comme auparavant, de nouvelles expérimentations sur la diminution de la charge en catalyseur.

Ces résultats sont présentés dans le Tableau 34.

Tableau 34 Clivage de l'oléonitrile avec le 2-méthyl-2-butène



Entrée	Charge Cat. (mol%)	Conversion ^a	Sélectivité 111/112/113/114/SM ^b	TON ^c
1	0,25	99 %	43/39/6/7/3	396
2	0,125	95 %	39/38/9/11/3	790
3	0,06	80 %	36/35/10/11/8	1280

^a Conversion GC donnée à l'aide du dodécane comme étalon interne (15% en masse/oléonitrile)

^b Sélectivité : produit souhaité / (111+112+113+114+SM). Après calibration et intégration des aires des produits en chromatographie en phase gazeuse. SM : produits de Self-Métathèse

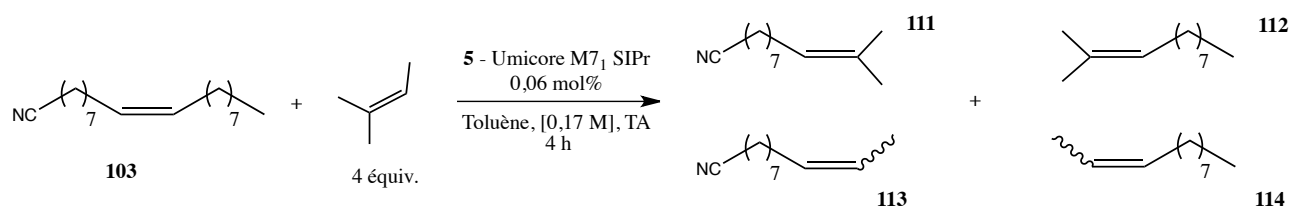
^c TON = conversion (%) / charge catalytique (%)

Dans ce tableau, on observe qu'en présence de 0,25 mol% de Umicore M7₁ SIPr, la conversion de l'oléonitrile reste toujours excellente avec 99% de conversion pour un TON de 396 (Tableau 34, Entrée 1). Avec 0,125 mol% de catalyseur, la conversion baisse très légèrement mais reste cependant très bonne, avec 95% et un TON de 790 (Tableau 34, Entrée 2). L'essai à 0,06 mol% de catalyseur donne accès à une bonne conversion de 80% pour un TON de 1280 (Tableau 34, Entrée 3).

Ces différentes expériences nous montrent que la formation des produits **111** et **112** est toujours majoritaire. Cependant, avec la diminution de la charge catalytique, on note l'augmentation de la formation des produits **113** et **114**, mono-substitués en position terminale ; ou plutôt la moindre conversion des produits **113** et **114** en produits **111** et **112**. Il en est de même, à partir de 0,06 mol% de catalyseur, quant à l'augmentation de la formation des produits de self-métathèse.

Après avoir obtenu ces nouveaux résultats, nous avons réalisé des tests sur l'oléonitrile ayant subi différents modes de purification (voir Chapitre 3), en reprenant les conditions réactionnelles de l'Entrée 3 du Tableau 34.

Tableau 35 Clivage de l'oléonitrile avec le 2-méthyl-2-butène, purification de l'oléonitrile



Entrée	Purification	Conversion ^a	Sélectivité 111/112/113/114/SM ^b	TON ^c
1	Brut + 200 °C (16 h)	94 %	39/37/8/8/8	1504

Entrée	Purification	Conversion ^a	Sélectivité 111/112/113/114/SM ^b	TON ^c
2	Alumine N + 200 °C (16 h)	87 %	38/36/9/10/7	1392

^a Conversion GC donnée à l'aide du dodécane comme étalon interne (15% en masse/oléonitrile)

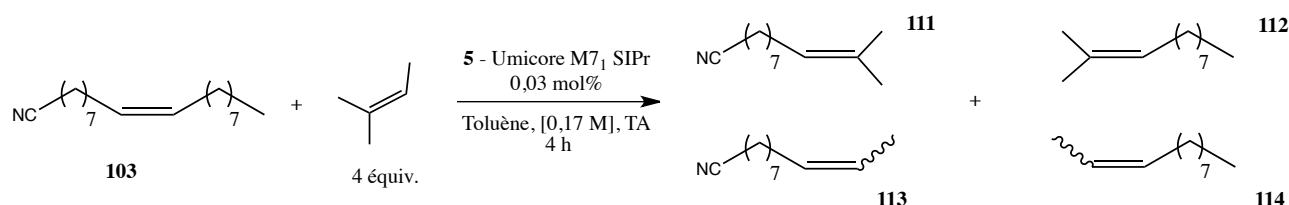
^b Sélectivité : produit souhaité / (111+112+113+114+SM). Après calibration et intégration des aires des produits en chromatographie en phase gazeuse. SM : produits de Self-Métathèse

^c TON = conversion (%) / charge catalytique (%)

À nouveau, la purification thermique du substrat de départ est bénéfique pour la réaction de clivage de l'oléonitrile avec 94% de conversion pour un TON de 1504 (Tableau 35, Entrée 1). La purification thermique couplée à la filtration préalable sur alumine neutre, donne accès à une très bonne conversion de 87% pour un TON de 1392 (Tableau 35, Entrée 2).

Les conversions étant encore tout à fait satisfaisantes, nous avons mené les mêmes expériences avec, cette fois ci, 0,03 mol% de catalyseur Umicore M7₁ SIPr (Tableau 36).

Tableau 36 Clivage de l'oléonitrile avec le 2-méthyl-2-butène, purification de l'oléonitrile



Entrée	Purification	Conversion ^a	TON ^b
1	Brut + 200 °C (16 h)	41 %	1366
2	Alumine N + 200 °C (16 h)	35 %	1166

^a Conversion GC donnée à l'aide du dodécane comme étalon interne (15% en masse/oléonitrile)

^b TON = conversion (%) / charge catalytique (%)

Ces nouveaux résultats traduisent la limite de cette réaction. Avec des conversions de 41 et 35% pour des TONs de 1366 et 1166, ces données sont moins bonnes que celles présentées dans le Tableau 35 où le meilleur TON obtenu est de 1504 (Tableau 36, Entrée 1). Les réactions présentées dans ce tableau ont été menées à 40 °C sans montrer une quelconque amélioration des conversions (33% dans le cas «Alumine N + 200 °C»).

3. *Cis* 2-butène

Le *cis* 2-butène a été utilisé avec succès dans le clivage d'oléfines internes et a fait l'objet de plusieurs publications qui sont décrites plus en détails dans le Chapitre I.⁴⁴ Bien qu'étant un gaz à température ambiante ($T^{\text{eb}} = 3,7\text{ }^{\circ}\text{C}$), Patel et *al.* ont développé un protocole expérimental permettant de l'utiliser à l'état liquide à une température de $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour la réaction de métathèse croisée entre l'oléate de méthyle **13** et le *cis*-butène catalysée par le catalyseur de Hoveyda II - **4**. Ainsi, ils ont réussi à obtenir d'excellents TONs (470 000) avec de l'oléate de méthyle **13** triplement distillé.

Nous nous sommes donc inspirés de ces travaux pour réaliser la buténolyse de l'oléonitrile. Le premier essai mis en oeuvre pour cette réaction de métathèse croisée s'est déroulé en utilisant 2 mmol d'oléonitrile **103** dans du dichlorométhane distillé en présence d'environ 10 équivalents de *cis* 2-butène avec 2 mol% du catalyseur Hoveyda II, à -5°C pendant 4 heures (Schéma 12). Malheureusement, aucune conversion de l'oléonitrile **103** n'a été observée et, la méthode ayant été validée au laboratoire avec de l'oléate de méthyle **13**, il semble que la température de réaction (-5°C) soit trop basse pour que la buténolyse de l'oléonitrile **103** puisse avoir lieu. Des essais complémentaires à plus haute température et dans des réacteurs sous pression devront être réalisés.

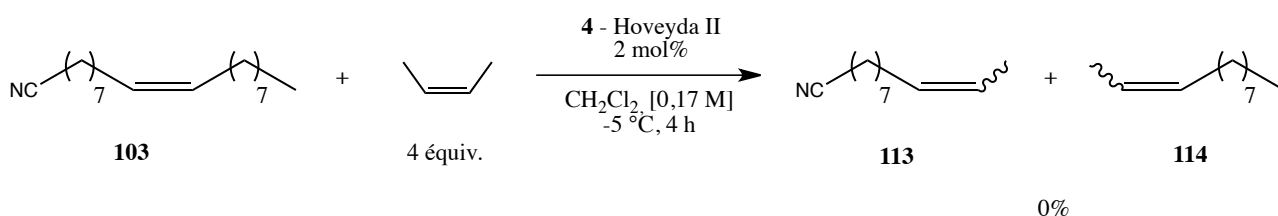


Schéma 12 - Buténolyse de l'oléonitrile

⁴⁴ a) J. Patel, J. Elaridi, W. Roy Jackson, A. J. Robinson, A. K. Serelis, C. Such, *Chem. Commun.* **2005**, 5546. b) J. Patel, S. Mujcinovic, W. R. Jackson, A. J. Robinson, A. K. Serelis, C. Such, *Green Chem.* **2006**, 8, 450

III. Conclusion

Nous avons montré que les réactions de métathèse croisée mettant en jeu des dérivés d'acides gras issus de la biomasse avec l'acrylonitrile, l'acrylate de méthyle, l'éthylène et le 2-méthyl-2-butène fonctionnent très bien et conduisent à des TONs satisfaisants et parfois même excellents pour la formation de nitriles courts (additifs pour le kérosène) ou de composés bifonctionnalisés précurseurs de polymères. Les réactions ayant mis en jeu le tétraméthyléthylène ainsi que le *cis* 2-butène se sont avérées soit peu concluantes soit inefficaces pour le clivage de l'oléonitrile et la production de nitriles courts.

Dans ces travaux, les catalyseurs Hoveyda II **4**, Zannan **13**, Umicore M5₁ **10** et tout particulièrement Umicore M7₁ SIPr **5** se sont montrés les plus actifs.

Le catalyseur Umicore M7₁ SIPr a permis, dans nombre de cas, des progrès significatifs en terme de conversion du substrat de départ et donc de progrès en terme de productivité. Cette meilleure activité s'explique par le groupement activateur sur le ligand isopropoxystyrène ainsi que le ligand SIPr stériquement plus encombré.

Différentes techniques ont été utilisées telles que l'addition lente à l'aide d'un pousse seringue, la purification du substrat de départ afin de repousser les limitations et ainsi obtenir de meilleurs résultats.

Nous avons noté aussi un élément important, plus la charge catalytique est faible, plus les produits de self-métathèse sont formés de façon importante. Il semblerait qu'à des charges catalytiques plus hautes, les produits de self-métathèse formés soient consommés pendant la réaction alors qu'à des charges moindres, ces produits n'ont pas le temps de l'être avant les processus de désactivation du catalyseur.

IV. Partie Expérimentale

A. Général

L'ensemble des réactions dans ce chapitre ont été effectuées sous atmosphère inerte en utilisant des tubes de Schlenk et une rampe à vide reliée à une pompe à vide et une bouteille d'argon. Les solvants utilisés ont été soit distillés (première moitié de la thèse) soit séchés par un système SPS-800 MBRAUN (SPS - Solvent Purification System) et stockés sous argon. Le 10-undécénitrile **101** (lot n°8154) et l'oléonitrile **103** (lot n°8573), l'acide oléique **30** (lot n°ER80422) ont été fournis par la société Arkéma. Les réactions ont été suivies par chromatographie en phase gazeuse sur un appareil Shimadzu GC-2014 équipé d'une colonne EquityTM-5. Les spectres RMN ont été enregistrés sur 2 spectromètres différents, Bruker AM 300 WB (300 MHz ¹H, 133 MHz ¹³C) et Bruker GPX 400 (400 MHz ¹H, 175 MHz ¹³C). Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en partie par million (ppm) par rapport au chloroforme (7,26 ppm ¹H, 77,2 ppm ¹³C). Les constantes de couplage sont exprimées en Hertz. Les abréviations utilisées pour les assignations en RMN ¹H sont les suivantes : singulet (s), doublet (d), triplet (t), quadruplet (q), quintuplet (p), sextuplet (sex), septuplet (sept), signal large (bs), doublet de doublet (dd), doublet de triplet (dt) et multiplet (m). Tous les réactifs ont été pesés et manipulés à l'air ambiant puis remis sous atmosphère inerte (argon) à température ambiante ou au réfrigérateur.

Méthode chromatographie en phase gazeuse

Colonne : 30,0 m ; épaisseur du film : 0,25 μ m ; diamètre intérieur : 0,25 mm.

Injection : 1,0 μ L

Pression : 59,9 KPa

Débit de la colonne : 0,45 mL/min

Loi de chauffe : 150 °C pendant 5 min puis chauffe 15 °C/min jusqu'à 260 °C, 260 °C pendant 18 min. Temps total : 30,33 min

Traitement de purification des dérivés d'acides gras

Traitement sur Alumine :

L'alumine utilisée est neutre, elle vient du fournisseur **Merk**, n°lot : TA1791777309. Avant utilisation, elle est activée une nuit dans un bain d'huile à 150 °C, sous vide. Ensuite, le composé à traiter est filtré au travers d'une pipette pasteur remplie de l'alumine activée. Le ratio masse du composé : masse d'alumine est de 10:1.

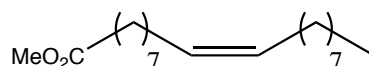
Traitement par chauffage sous atmosphère inerte :

Le composé à traiter est placé dans un tube de Schlenk dans un bain d'huile à 200 °C et est balayé sous un courant d'argon pendant 16 heures.

Les traitements de purification peuvent être combinés, les protocoles individuels restant inchangés.

B. Synthèse de précurseur

Procédure pour la synthèse de l'oléate de méthyle **13**



13

Dans un ballon de 100 mL, 10 g d'acide oléique **30** sont dissous dans 50 mL de méthanol. 10 gouttes de H₂SO₄ concentré sont ajoutés au mélange réactionnel qui est agité, à température ambiante, jusqu'à la conversion totale de l'acide oléique **30** (suivi par CCM). A la fin de la réaction, l'oléate de méthyle **13** est extrait avec du dichlorométhane (3 x 50 mL), les phases organiques sont ensuite collectées puis séchées sur MgSO₄, filtrées et évaporées sous pression réduite. Le produit **13** obtenu est purifié par chromatographie sur colonne de silice en utilisant un mélange d'éther de pétrole / éther diéthylique (9:1) pour donner de l'oléate de méthyle **13** avec un rendement de 85%.

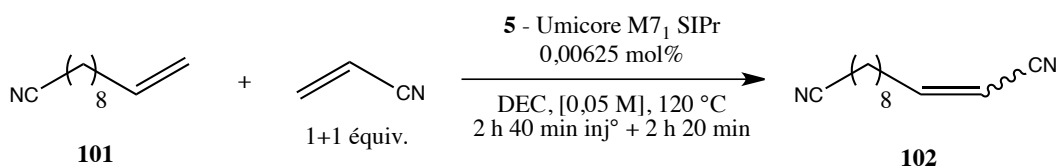
RMN 13

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 0.89 (s, 3 H, CH_3); 1.06-1.49 (m, 20 H, 10 CH_2); 1.62 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$); 1.83-2.18 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2$); 2.29 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$); 3.66 (s, 3 H, OCH_3); 5.10-5.60 (m, 2 H, $\text{CH}=\text{CH}$).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 14.2 (CH_3); 22.8, 25.1, 27.3, 27.3, 29.2, 29.3, 29.3, 29.5, 29.5, 29.7, 29.8, 29.9, 30.1, 34.1 (CH_2); 51.3 (OCH_3); 129.8, 130.0 ($\text{CH}=\text{CH}$); 174.0 (CO_2Me).

C. Synthèse des dérivés gras par métathèse croisée

Procédure pour la métathèse croisée entre le 10-undécénitrile **101** et l'acrylonitrile



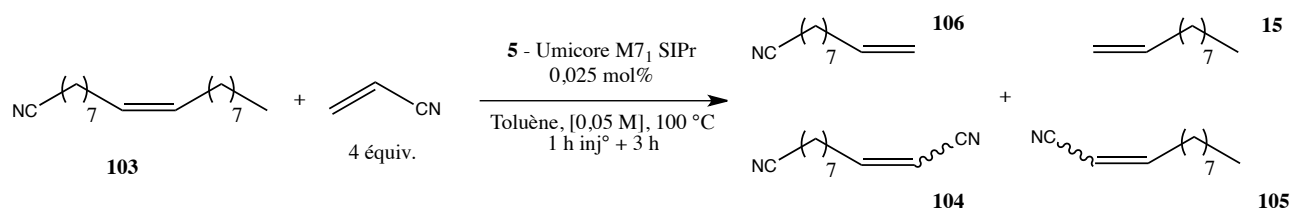
Un tube de Schlenk, préalablement séché sous vide, est placé sous atmosphère inerte. Le 10-undécénitrile **101** (82 mg - 0,5 mmol), un équivalent d'acrylonitrile (26,5 mg - 1 mmol), le dodécane (étalon interne) sont introduit, dans le tube de Schlenk, dans 8 mL de carbonate de diéthyle (DEC) distillé. Ensuite, 2 ml d'une solution de toluène contenant 0,25 mg de catalyseur Umicore M7₁ SIPr - **5** ainsi que le deuxième équivalent d'acrylonitrile (26,5 mg - 1 mmol) sont introduits à l'aide de 2 pousse-seringue pendant 2 h 40 min. Après 5 heures de réaction, le milieu réactionnel est neutralisé par l'ajout d'éther éthylvinyle puis un échantillon est prélevé et filtré sur silice avant injection pour analyse en chromatographie en phase gazeuse. Après purification par chromatographie sur une colonne de silice (éluant éther diéthylique/éther de pétrole - 9:1), le produit **102** a été obtenu avec 78% de rendement.

RMN 102 :

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 1.34-1.72 (m, 12 H, 6 CH_2); 2.18-2.47 (m, 4 H, $\text{NCCH}_2 + \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCN}$); 5.30-5.37 (m, 1 H, $\text{CH}=\text{CHCN}$, $Z + E$); 6.49 (dt, 0.79 H, $^3J_{\text{HH}} = 10.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $\text{CH}=\text{CHCN}$, Z); 6.72 (dt, 0.21 H, $^3J_{\text{HH}} = 16.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}=\text{CHCN}$, E).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 17.1, 25.3, 27.6, 28.1, 28.6, 28.6, 28.8, 28.9, 29.0, 31.8, 33.3 (CH_2); 99.6, 99.8 ($\text{CH}=\text{CHCN}$, $Z + E$); 116.1, 119.8 (CN); 155.1, 156.0 ($\text{CH}=\text{CHCN}$, $Z + E$).

Procédure pour la métathèse croisée entre l'oléonitrile 103 et l'acrylonitrile



Un tube de Schlenk, préalablement séché sous vide, est placé sous atmosphère inerte. L'oléonitrile **103** (132 mg - 0,5 mmol), l'acrylonitrile (106 mg - 2 mmol), le dodécane (étalon interne) sont introduit, dans le tube de Schlenk, dans 8 mL de toluène distillé. Ensuite, 0,1 mg de catalyseur Umicore M7₁ SIPr - **5** dilué dans 2 mL de toluène est introduit à l'aide d'un pousse-seringue pendant 1 heure. Après 4 heures de réaction, le milieu réactionnel est neutralisé par l'ajout d'éther éthylvinyle puis un échantillon est prélevé et filtré sur silice avant injection pour analyse en chromatographie en phase gazeuse. Après purification par chromatographie sur une colonne de silice (éluant éther diéthylique/éther de pétrole - 9:1), les produits **104** et **105** ont été obtenus avec 30% et 25% de rendement, respectivement.

RMN 104

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 1.34-1.73 (m, 10 H, 5 CH_2); 2.18-2.45 (m, 4 H, $\text{NCCH}_2 + \text{CH}_2\text{CH=CHCN}$); 5.31 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 11.0$ Hz, CH=CHCN , *Z* + *E*); 6.47 (m, 0.76 H, CH=CHCN , *Z*); 6.70 (m, 0.24 H, CH=CHCN , *E*).

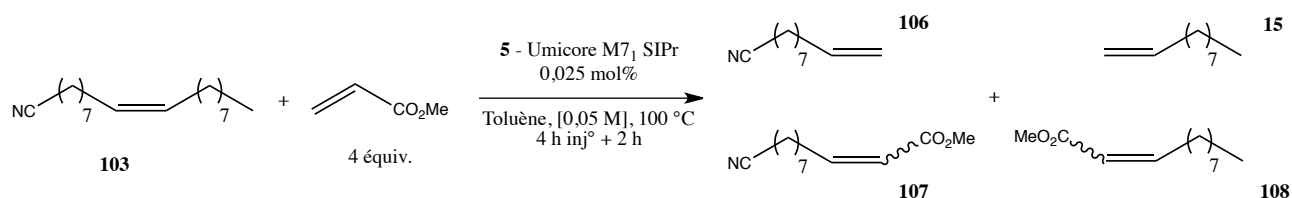
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 17.1, 25.2, 27.4, 28.0, 28.4, 28.4, 28.6, 31.7, 33.2 (CH_2); 99.6, 99.8 (CH=CHCN , *Z* + *E*); 116.0, 119.8 (CN); 155.0, 155.9 (CH=CHCN , *Z* + *E*).

RMN 105

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 0.89 (t, 3 H, CH_3); 1.29-1.50 (m, 12 H, 6 CH_2); 2.19-2.27 (m, 0.64 H, $\text{CH}_2\text{CH=CHCN}$, *E*); 2.40-2.47 (m, 1.36 H, $\text{CH}_2\text{CH=CHCN}$, *Z*); 5.30-5.36 (m, 1 H, CH=CHCN , *Z* + *E*); 6.50 (dt, 0.68 H, $^3J_{\text{HH}} = 10.8$, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$, CH=CHCN , *Z*); 6.73 (m, 0.32 H, $^3J_{\text{HH}} = 16.3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, CH=CHCN , *E*).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 14.1 (CH_3); 22.6, 27.6, 28.2, 29.0, 29.0, 29.1, 29.2, 31.8, 31.9, 33.3 (CH_2); 99.4, 99.6 (CH=CHCN , *Z* + *E*); 116.1 (CN); 155.3, 156.2 (CH=CHCN , *Z* + *E*).

Procédure pour la métathèse croisée entre l'oléonitrile 103 et l'acrylate de méthyle



Un tube de Schlenk, préalablement séché sous vide, est placé sous atmosphère inerte. L'oléonitrile **103** (132 mg - 0,5 mmol), l'acrylate de méthyle (172 mg - 2 mmol), le dodécane (étalon interne) sont introduit, dans le tube de Schlenk, dans 8 mL de toluène distillé. Ensuite, 0,1 mg de catalyseur

Umicore M7₁ SIPr - **5** dilué dans 2 mL de toluène est introduit à l'aide d'un pousse-seringue pendant 4 heures. Après 6 heures de réaction, le milieu réactionnel est neutralisé par l'ajout d'éther éthylvinyle puis un échantillon est prélevé et filtré sur silice avant injection pour analyse en chromatographie en phase gazeuse. Après purification par chromatographie sur une colonne de silice (éluant éther diéthylique/éther de pétrole - 9:1), les produits **107** et **108** ont été obtenus avec 23% et 30% de rendement, respectivement.

RMN 107

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 1.32-1.46 (m, 8 H, 4 CH₂); 1.60-1.74 (m, 2 H, CH₂); 2.20 (q, 2 H, ³J_{HH} = 6.9, CH₂CH=CHCO₂Me); 2.34 (t, 2 H, ³J_{HH} = 6.9, NCCH₂); 3.72 (s, 3 H, OCH₃); 5.82 (d, 1 H, ³J_{HH} = 15.6, CH=CHCO₂Me); 6.96 (dt, 1 H, ³J_{HH} = 15.6, ³J_{HH} = 6.9, CH=CHCO₂Me).

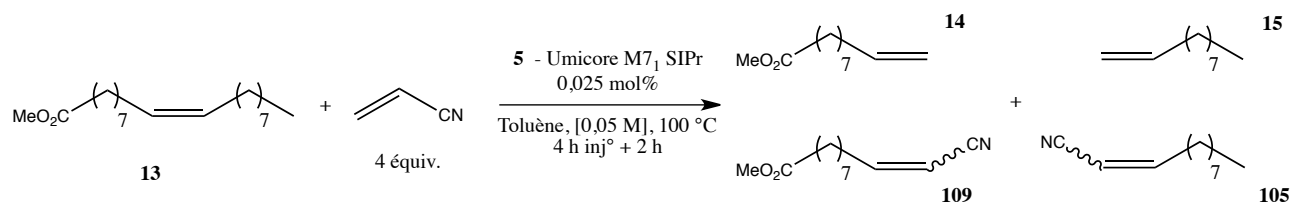
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 17.1, 25.3, 27.8, 28.5, 28.8, 32.1 (CH₂); 51.4 (OCH₃); 119.8 (CN); 121.0 (CH=CHCO₂Me); 149.4 (CH=CHCO₂Me); 167.1 (CO).

RMN 108

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 0.90 (t, 3 H, CH₃); 1.29-1.50 (m, 12 H, 6 CH₂); 2.16-2.26 (m, 2 H, CH₂CH=CH); 3.75 (s, 3 H, OCH₃); 5.84 (d, 1 H, ³J_{HH} = 15.6, CH=CHCO₂Me); 6.70 (dt, 1 H, ³J_{HH} = 15.8, ³J_{HH} = 6.8, CH=CHCO₂Me).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 14.1 (CH₃); 22.6, 28.0, 29.1, 29.2, 29.4, 31.8, 32.2 (CH₂); 51.4 (OCH₃); 120.8 (CH=CHCO₂Me); 149.9 (CH=CHCO₂Me); 167.2 (CO).

Procédure pour la métathèse croisée entre l'oléate de méthyle **13** et l'acrylonitrile



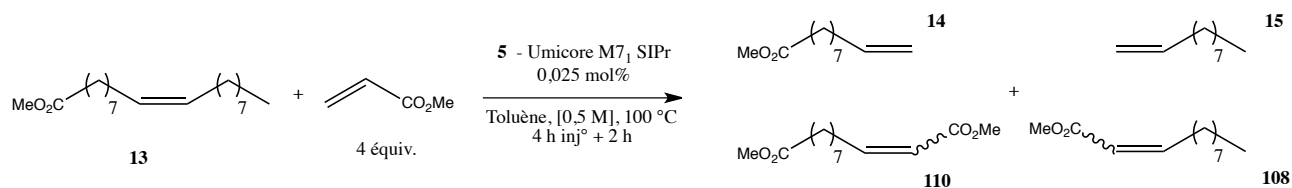
Un tube de Schlenk, préalablement séché sous vide, est placé sous atmosphère inerte. L'oléate de méthyle **13** (149 mg - 0,5 mmol), l'acrylonitrile (106 mg - 2 mmol), le dodécane (étalon interne) sont introduit, dans le tube de Schlenk, dans 8 mL de toluène distillé. Ensuite, 0,1 mg de catalyseur Umicore M7₁ SIPr - **5** dilué dans 2 mL de toluène est introduit à l'aide d'un pousse-seringue pendant 4 heures. Après 6 heures de réaction, le milieu réactionnel est neutralisé par l'ajout d'éther éthylvinyle puis un échantillon est prélevé et filtré sur silice avant injection pour analyse en chromatographie en phase gazeuse. Après purification par chromatographie sur une colonne de silice (éluant éther diéthylique/éther de pétrole - 9:1), les produits **109** et **105** ont été obtenus avec 22% et 28% de rendement, respectivement.

RMN **109**

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 1.26-1.57 (m, 10 H, 5 CH₂); 2.12-2.38 (m, 4 H, COCH₂ + CH₂CH=CH); 3.59 (s, 3 H, OCH₃); 5.24-5.30 (m, 1 H, CH=CHCN, Z + E); 6.43 (dt, 0.8 H, ³J_{HH} = 10.9, ³J_{HH} = 7.7, CH=CHCN, Z); 6.43 (dt, 0.2 H, ³J_{HH} = 16.4, ³J_{HH} = 7.0, CH=CHCN, E).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 24.7, 27.4, 28.0, 28.7, 28.7, 28.8, 28.8, 31.7, 33.2, 33.9 (CH₂); 51.3 (OCH₃); 99.5, 99.6 (CH=CHCN, Z + E); 116.0, 117.5 (CN); 155.0, 156.0 (CH=CHCN, Z + E); 174.0 (CO).

Procédure pour la métathèse croisée entre l'oléate de méthyle **13** et l'acrylate de méthyle



Un tube de Schlenk, préalablement séché sous vide, est placé sous atmosphère inerte. L'oléate de méthyle **13** (149 mg - 0,5 mmol), l'acrylate de méthyle (172 mg - 2 mmol), le dodécane (étalon interne) sont introduit, dans le tube de Schlenk, dans 8 mL de toluène distillé. Ensuite, 0,1 mg de catalyseur Umicore M7₁ SIPr - **5** dilué dans 2 mL de toluène est introduit à l'aide d'un pousse-seringue pendant 4 heures. Après 6 heures de réaction, le milieu réactionnel est neutralisé par l'ajout d'éther éthylvinyle puis un échantillon est prélevé et filtré sur silice avant injection pour analyse en chromatographie en phase gazeuse. Après purification par chromatographie sur une colonne de silice (éluant éther diéthylique/éther de pétrole - 9:1), les produits **110** et **108** ont été obtenus avec 31% et 27% de rendement, respectivement.

RMN **110**

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 1.27-1.50 (m, 8 H, 4 CH₂); 1.60-1.70 (m, 2 H, COCH₂CH₂); 2.15-2.36 (m, 4 H, COCH₂CH₂ + CH=CHCH₂); 3.68 (s, 3 H, OCH₃); 3.74 (s, 3 H, OCH₃); 5.78-5.88 (dt, 1 H, ³J_{HH} = 15.6, ³J_{HH} = 1.6, CH=CHCH₂); 6.90-7.05 (dt, 1 H, ³J_{HH} = 15.6, ³J_{HH} = 7.0, CH=CHCH₂).

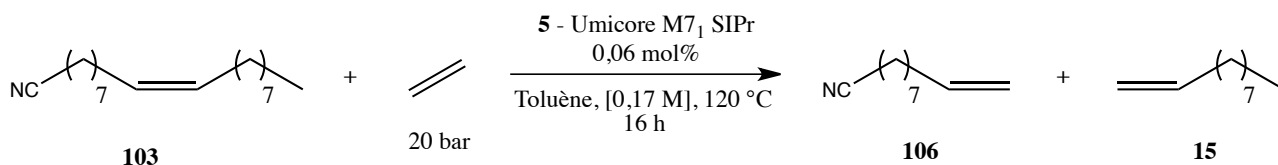
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 25.3, 28.3, 29.3, 29.4, 32.6, 34.5 (CH₂); 51.8, 51.9 (OCH₃); 121.3 (CH=CHCO); 150.1 (CH=CHCO); 167.6, 174.7 (CO).

Procédure pour la réaction d'éthénolyse de l'oléonitrile 103

- sous flux d'éthylène

Un tube de Schlenk, préalablement séché sous vide, est connecté à une rampe à vide. Cette rampe est équipée, à une extrémité, d'une bouteille d'éthylène permettant de placer le système sous un flux de 1 bar de gaz et à l'autre extrémité, d'un bulleur afin de contrôler la bonne circulation de l'éthylène. L'oléonitrile (132 mg - 0,5 mmol), le dodécane (étalon interne) sont introduit, dans le tube de Schlenk, dans 3 mL de toluène distillé, sous atmosphère inerte à température ambiante. Ensuite, le tube de Schlenk est placé sous atmosphère d'éthylène et le catalyseur est introduit. Après 3 heures de réaction, le milieu réactionnel est neutralisé par l'ajout d'éther éthylvinyle puis un échantillon est prélevé et filtré sur silice avant injection pour analyse en chromatographie en phase gazeuse.

- sous pression d'éthylène



Un réacteur de type Parr (22 mL), préalablement séché sous vide, est placé sous atmosphère inerte. L'oléonitrile (264 mg - 1 mmol), le dodécane (étalon interne) sont introduit, dans le réacteur, dans 6 mL de toluène distillé. L'autoclave est ensuite fermé puis pressurisé à 20 bar d'éthylène avant d'être placé dans un bain d'huile chauffé à 120 °C. Après 16 heures de réaction, le milieu réactionnel est neutralisé par l'ajout d'éther éthylvinyle puis un échantillon est prélevé et filtré sur silice avant injection pour analyse en chromatographie en phase gazeuse. Après purification par chromatographie sur une colonne de silice (éluant éther diéthylique/éther de pétrole - 9:1), le produit **106** a été obtenu avec 71% de rendement.

Un tube de Schlenk, préalablement séché sous vide, est placé sous atmosphère inerte. L'oléonitrile (132 mg - 0,5 mmol), le 2-méthyl-2-butène (140 mg - 2 mmol), le dodécane (étalon interne) sont introduit, dans le tube de Schlenk, dans 3 mL de toluène distillé. Ensuite, 100 μ L d'une solution de 1,6 mL contenant 4 mg de catalyseur Umicore M7₁ SIPr sont introduits. Après 4 heures de réaction, le milieu réactionnel est neutralisé par l'ajout d'éther éthylvinyle puis un échantillon est prélevé et filtré sur silice avant injection pour analyse en chromatographie en phase gazeuse. Après purification par chromatographie sur une colonne de silice (éluant éther diéthylique/éther de pétrole - 9:1), les produits **111** et **112** ont été obtenus avec 31% et 28% de rendement, respectivement.

RMN 111 :

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 1.27-1.61 (m, 10 H, 5 $\underline{\text{CH}_2}$); 1.61 (s, 3 H, $\text{CH}=\underline{\text{CMe}_2}$); 1.68 (s, 3 H, $\text{CH}=\underline{\text{CMe}_2}$); 2.16-2.41 (m, 4 H, $\text{NCCH}_2 + \underline{\text{CH}_2}\text{CH}=\underline{\text{CMe}_2}$).

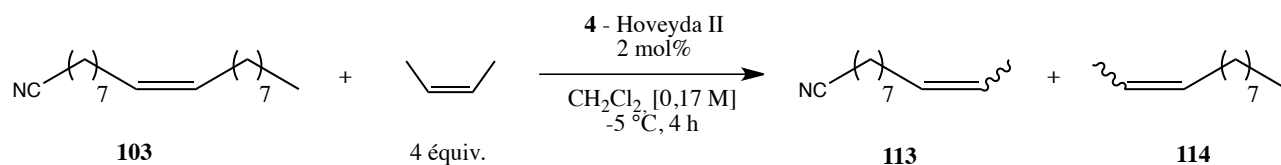
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 17.2, 25.2, 27.3, 28.1, 28.6, 28.6, 31.3 ($\underline{\text{CH}_2}$); 23.2, 27.4 ($\underline{\text{CH}_3}$); 114.1 ($\underline{\text{CH}}=\underline{\text{CH}_2}$); 115.0 ($\underline{\text{CN}}$); 128.9 ($\text{CH}=\underline{\text{CMe}_2}$); 132.9 ($\underline{\text{CH}}=\underline{\text{CMe}_2}$)

RMN 112 :

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 0.92 (t, 3 H, $\underline{\text{CH}_3}$); 1.23-1.56 (m, 12 H, 6 $\underline{\text{CH}_2}$); 1.60 (s, 3 H, $\text{CH}=\underline{\text{CMe}_2}$); 1.66 (s, 3 H, $\text{CH}=\underline{\text{CMe}_2}$); 2.15-2.23 (m, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}\text{CH}=\underline{\text{CMe}_2}$); 4.9 (m, 1 H, $\underline{\text{CH}}=\underline{\text{CMe}_2}$).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 14.4 ($\underline{\text{CH}_3}$); 16.9, 25.1, 27.5, 28.0, 28.6, 28.6, 30.8 ($\underline{\text{CH}_2}$); 22.9, 27.3 ($\underline{\text{CH}_3}$); 128.9 ($\text{CH}=\underline{\text{CMe}_2}$); 132.9 ($\underline{\text{CH}}=\underline{\text{CMe}_2}$).

Procédure pour la réaction de buténolyse de l'oléonitrile **103**



Un tube de Schlenk, préalablement séché sous vide, est placé sous atmosphère inerte. L'oléonitrile **103** (132 mg - 0,5 mmol), le dodécane (étalon interne) sont introduit, dans le tube de Schlenk, dans 3 mL de toluène distillé. Le tube de Schlenk est ensuite porté à -5 °C puis fixé sous un condenseur, réfrigéré par de l'éthanol porté à -70 °C à l'aide d'azote liquide. On fait ensuite circuler du *cis*-butène dans le condenseur afin qu'il tombe, sous forme de gouttes, dans le milieu réactionnel. Quand le niveau désiré de *cis*-butène est atteint dans le tube de Schlenk, 6 mg de catalyseur Hoveyda II - **4** sont ajoutés. Après 4 heures de réaction à -5 °C, le milieu réactionnel est neutralisé par l'ajout d'éther éthylvinyle puis un échantillon est prélevé et filtré sur silice avant injection pour analyse en chromatographie en phase gazeuse.

Chapitre 3

Purification de matières premières renouvelables pour des applications en métathèse

I. Introduction

L'étude de la littérature au sujet des réactions de métathèse des oléfines mettant en jeu des produits issus de la biomasse évoque, parfois, la présence d'impuretés et d'espèces «poisons» pouvant affecter plus ou moins fortement les résultats de la catalyse par des mécanismes de neutralisation ou d'empoisonnement du catalyseur dans le milieu réactionnel. Dans le Chapitre I, nous avons rapporté le travail de différents groupes de recherche ayant mis en place différentes purifications de leurs substrats de départ. Patel et *al.* ont montré un gain étonnant en terme de productivité en distillant 3 fois consécutivement de l'oléate de méthyle.¹ Le groupe de Schrodi a utilisé un traitement avec du Magnesol^{®2} sur leur matière première renouvelable pour obtenir d'excellents TONs.³

En étudiant de plus près la pureté des dérivés d'acides gras que nous utilisons dans nos travaux de recherche, nous nous sommes aperçus que les composés gras insaturés sont sujets à des processus de dégradation (oxydation radicalaire en présence ou non de lumière) pouvant, dans certains cas, amener à la formation d'hydroperoxydes (Figure 1).⁴ Dans la vie courante, ces espèces sont responsables de la détérioration des qualités organoleptiques des aliments voire de leur toxicité⁵ ; en catalyse, ces espèces sont soupçonnées de diminuer l'efficacité des réactions de métathèse croisée par neutralisation ou empoisonnement du catalyseur présent dans le milieu.⁶

¹ J. Patel, S. Mujcinovic, W. R. Jackson, A. J. Robinson, A. K. Serelis, C. Such, *Green Chem.* **2006**, 8, 450

² a) L. Caldwell, *U. S. Patent* : **1937** 2 076 545. b) W. J. Mulflur, J. R. Munson, *U. S. Patent* : **1987** 4 681 768

³ A. Nickel, T. Ung, G. Mkrtumyan, J. Uy, C. W. Lee, D. Stoianova, J. Papazian, W.-H. Wei, A. Mallari, Y. Schrodi, R. L. Pederson, *Top. Catal.* **2012**, 55, 518

⁴ a) F. Shahidi, Y. Zhong, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 4067. E. Choe, D. B. Min, *Comp. Rev. Food Sci. Food Safety*, **2006**, 5, 169. c) J. Velasco, C. Dobarganes, *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.* **2002**, 104, 661

⁵ a) L. Kruidenier, H. W. Verspaget, *Aliment. Pharmacol. Ther.* **2002**, 16, 1997. b) T. P. Dalton, H. G. Shertzer, A. Puga, *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* **1999**, 39, 67. c) K. J. Davies, *IUBMB Life*, **2000**, 50, 279. d) R. A. Floyd, K. Hensley, *Neurobiol. Aging*, **2002**, 23, 795

⁶ *Industrial catalysis*, J. Hagen, Wiley-VCH, **2006**

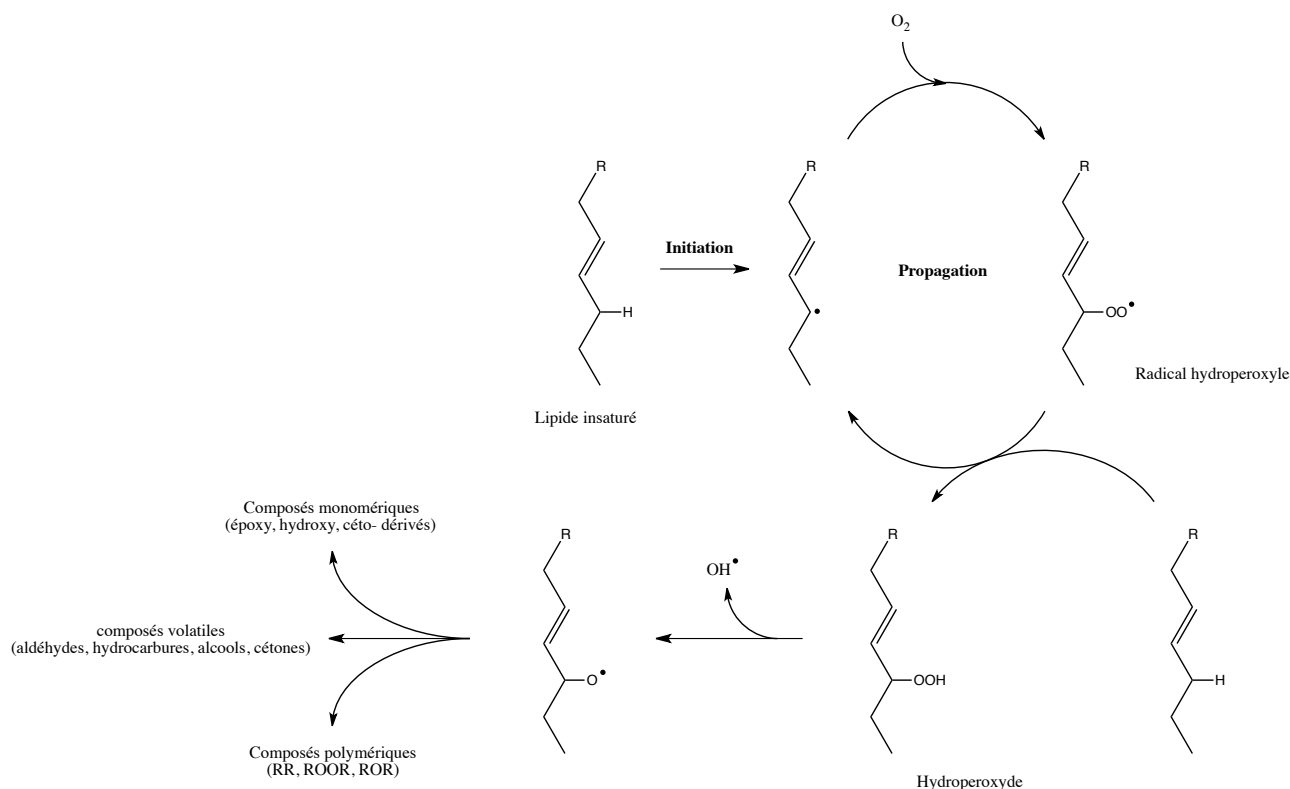


Figure 1 - Mécanisme d'autooxydation de lipides insaturés

Seulement, dans un souci de viabilité économique, les réactions de métathèse croisée avec des complexes de ruthénium et visant des applications carburant ou polymère nécessitent des TONs ≥ 50000 , correspondant à quelques ppm de catalyseurs (15 ppm ou 0,0015 mol% de catalyseur sont nécessaire avec une conversion de 75% pour obtenir un TON de 50000). Dans ces conditions, le catalyseur de métathèse se retrouve dans des proportions stoechiométriques vis-à-vis des espèces peroxydes issues de la dégradation des huiles végétales, ce qui augmente les probabilités de neutralisation ou d'empoisonnement des espèces actives de la catalyse et donc réduit d'autant la perspective de hauts TONs.

Dans la littérature scientifique et plus particulièrement dans les brevets, il est fait mention de différents traitements afin d'éliminer les espèces peroxydes (ainsi que d'autres espèces comme l'eau, l'oxygène, les alcools, les cétones, les aldéhydes, les nitriles, etc.) et de réduire les effets néfastes sur les réactions de métathèse croisée.

Quand les impuretés possèdent des groupements polaires, comme c'est le cas des hydroperoxydes,

l'utilisation d'adsorbant est judicieuse (Figure 2).⁷ Ce terme regroupe les différentes silices, alumines, charbons actifs, argiles, magnésies, silicates d'alumine, tamis moléculaires, silicates de titane, etc., ainsi que leurs combinaisons. Le réactif à traiter est donc passé à travers l'adsorbant sec ; une fois récolté, le produit purifié est stocké sous atmosphère inerte afin d'empêcher toute dégradation ultérieure. Ce traitement permet, à partir d'une huile contenant 300 meq/kg de peroxyde, d'abaisser cette concentration à moins de 10 meq/kg mais inférieure à 0,5 meq/kg lorsque la concentration en peroxyde n'excède pas, au départ, quelques dizaines de meq/kg.

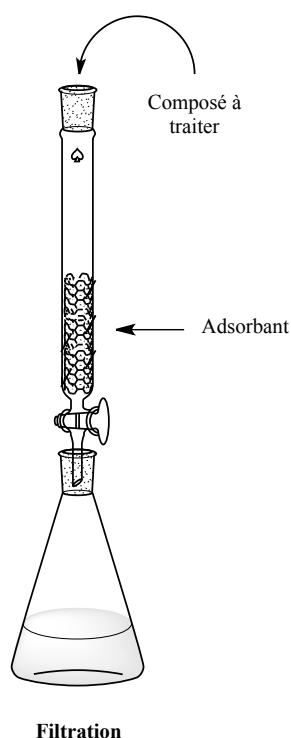


Figure 2 - Adsorption des impuretés des huiles

⁷ a) T. A. Upshaw, *U.S. Patent* : **2012** 0232297. b) Z. Lysenko, B. R. Maughon, J. Bicerano, K. A. Burdett, C. P. Christenson, C. H. Cummins, M. L. Dettloff, A. K. Schrock, P. J. Thomas, R. D. Varjian, J. E. White, J. M. Maher, *U.S. Patent* : **2005** 0154221

Une autre méthode, simple à mettre en oeuvre et efficace, consiste à appliquer un traitement thermique aux huiles (Figure 3).⁸ En l'absence d'oxygène, chauffer un réactif à une température supérieure à 100 °C (mais à moins de 210 °C) a aussi montré un effet bénéfique sur la concentration en peroxydes mais aussi sur les autres impuretés (des tests sur des huiles pauvres en peroxydes ont montré une efficacité de ce traitement sur les conversions obtenues en catalyse). Cette technique permet d'atteindre des concentrations en peroxydes inférieures à 0,5 meq/kg.

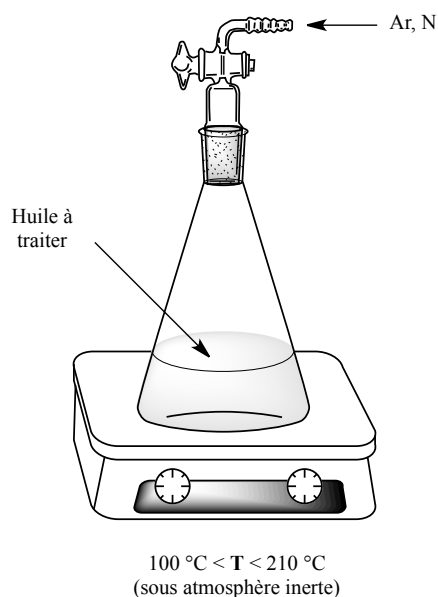


Figure 3 - Traitement thermique des huiles

Outre les traitements physico-chimiques, il existe un éventail de traitements chimiques applicables pour réduire les concentrations en peroxyde des huiles (Figure 4).^{8a,9} Des réducteurs (hydrazine, sulfite, borohydrure, thiosulfate, phosphate, etc.) ont une action sur les peroxydes en les réduisant consécutivement, pour le cas du bisulfite de sodium, en aldéhydes puis en composés solubles dans l'eau qui sont, ensuite, lavés à l'eau pour les éliminer des huiles. Le traitement chimique peut se réaliser également à l'aide d'acides inorganiques, de bases, de métaux, de sels métalliques et leurs combinaisons. Ces traitements permettent d'obtenir des concentrations en peroxydes inférieures à 1 meq/kg.

⁸ a) J.-L. Couturier, J.-L. Dubois, WO **2013**/017786. b) K. D. Uptain, C. Tanger, H. Kaido, WO **2009**/020665

⁹ D. W. Lemke, K. D. Uptain, F. Amore, T. Abraham, WO **2009**/020667

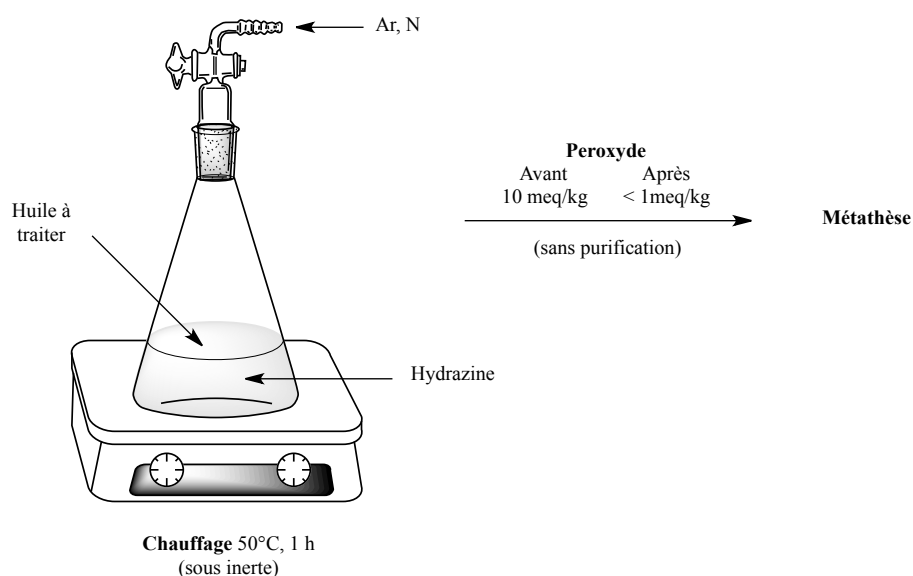


Figure 4 - Traitement chimique des huiles

À nouveau, la combinaison de un ou plusieurs traitements physico-chimiques et/ou chimiques peut s'avérer judicieuse, les traitements ne réduisant pas uniquement les espèces peroxydes mais aussi d'autres espèces susceptibles d'empoisonner ou de neutraliser le catalyseur lors de la réaction de métathèse. Il a d'ailleurs été montré qu'une combinaison de traitements, bien que réduisant moins la concentration en peroxydes, pouvait être plus efficace car d'autres espèces chimiques «poisons» avaient été neutralisées.⁸

Pour la mesure et la quantification des concentrations en peroxydes des réactifs utilisés, il existe également un large panel de techniques d'analyses.¹⁰

Tout d'abord, les méthodes chimiques basées sur le principe d'oxydo-réduction, au nombre de 3 (Figure 5).

La plus connue et largement utilisée est le titrage iodométrique où est mesuré la quantité de diiode formé par l'oxydation du iodure de potassium par les peroxydes.¹¹

¹⁰ M. C. Dobarganes, J. Velasco, *Eur. J. Lipid. Sci. Technol*, **2002**, 104, 420

¹¹ T. D. Crowe, P. J. White, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2001**, 78, 1267

Une autre méthode consiste à oxyder un complexe de Fer(II) mais nécessite une maîtrise rigoureuse des paramètres du dosage colorimétrique (nature des peroxydes, solvant, source des réactifs titrants, etc.).¹²

Une méthode fluorimétrique basée sur l'oxydation d'une phosphine par les peroxydes formant une phosphine oxydée émettant fortement dans l'ultraviolet.¹³

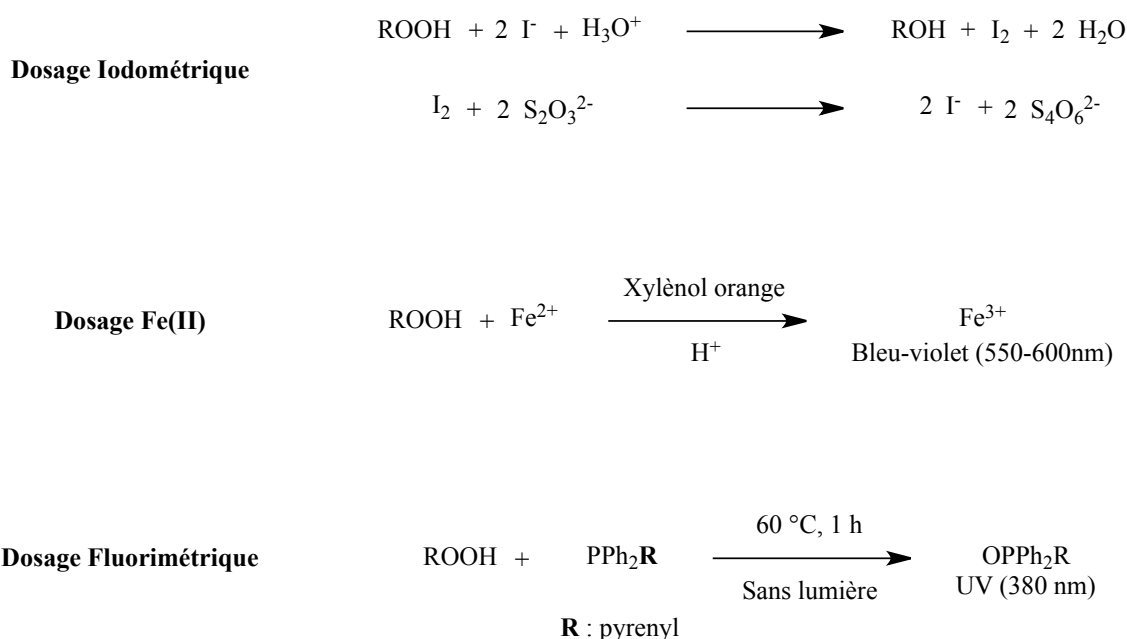


Figure 5 - Méthodes chimiques d'oxydo-réduction pour la quantification des peroxydes

Des méthodes de dosage enzymatique existent aussi, spécifiques et très sensibles au niveau du nano équivalent de peroxyde.¹⁴

Enfin, des méthodes physiques ont été développées pour le dosage des peroxydes, 3 principalement. La détection UV des diènes conjugués formés après réarrangement des peroxydes dans les acides

¹² a) N. C. Shanta, E. A. Decker, *J. AOAC Int.* **1994**, 77, 421. b) J. Nourooz-Zadeh, J. Tajaddini-Sadani, I. Birlouez-Aragon, S. P. Wolff, *J. Agric. Food Chem.* **1995**, 43, 17

¹³ K. Akasaka, I. Sasaki, H. Ohrai, H. Meguro, *Biosci. Biotech, Biochem.* **1992**, 56, 605

¹⁴ a) R. L. Heath, A. L. Tappel, *Anal. Biochem.* **1976**, 76, 184. b) P. J. Marshall, M. A. Warsow, W. E. M. Lands, *Anal. Biochem.* **1985**, 145, 192. c) T. Miyazama, M. Kashima, K. Fujimoto, *J. Food Sci.* **1993**, 58, 66

gras polyinsaturés.¹⁵ La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier qui mesure la bande d'absorption à 542 cm⁻¹ de l'oxyde de phosphine formée par la réaction entre une espèce peroxyde et la triphénylphosphine.¹⁶ La chromatographie d'exclusion stérique pour l'évaluation des composés oxydés dans les huiles ; elle permet de distinguer les produits en fonction de leurs stades d'oxydation.¹⁷

Dans le cadre de cette thèse, il nous a semblé intéressant d'appliquer une gamme de traitements inspirés de la littérature qui permettraient l'élimination de ces peroxydes sur les huiles issues de la biomasse que nous utilisons au laboratoire et qui n'ont jamais été le sujet d'une telle étude, avant de réaliser les réactions de métathèse croisée et ainsi vérifier un quelconque effet sur ces réactions de catalyse.

¹⁵ IUPAC Standard Method 2,505, *International Union of Pure and Applied Chemistry*, 7th ed., Pergamon Press, Oxford (UK), **1992**

¹⁶ K. Ma, F. R. van der Voort, A. A. Ismail, J. Sedman, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1998**, 75, 1095

¹⁷ A. Hopia, A.-M. Lampi, V. I. Piirönen, L. E. T. Hyvönen, P. E. Koivistoinen, *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **1993**, 70, 779

II. Résultats et discussions

A. Introduction

Nous avons décidé de sélectionner les 4 huiles que nous utilisons le plus au sein du laboratoire pour mener ces recherches sur les purifications de matières premières et leurs effets en catalyse. À savoir, l'undécénoate de méthyle **115**, l'oléate de méthyle **13** et le ricinoléate de méthyle **28**. L'oléonitrile **103** est aussi traité à la fin de ce chapitre afin d'illustrer et corroborer les résultats obtenus dans le Chapitre II (Figure 6).

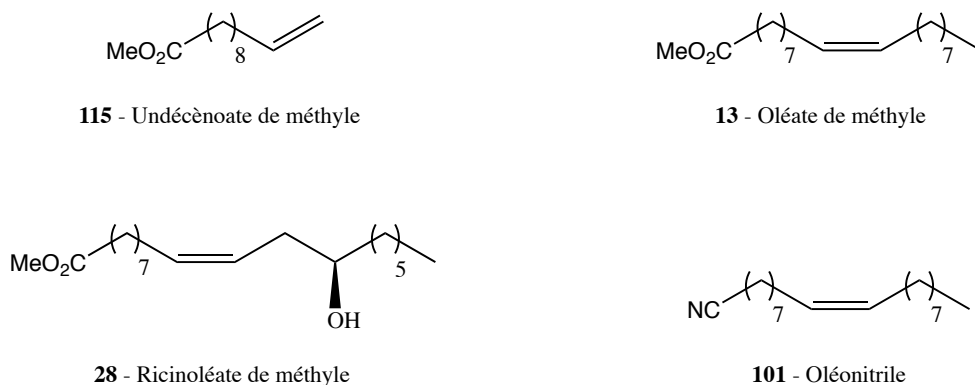


Figure 6 - Huiles utilisées

Les traitements utilisés pour purifier les huiles sont le chauffage, la filtration sur alumine neutre et un traitement non répertorié jusqu'à maintenant, l'irradiation micro-ondes (30 minutes à 200 °C).

La technique de mesure choisie pour la concentration en peroxydes contenus dans les huiles est la fluorimétrie (Schéma 2), décrite brièvement dans l'introduction de ce chapitre.¹³ De part sa haute sensibilité elle offre l'avantage de pouvoir mesurer la quantité de peroxydes sur des échantillons d'huiles à l'échelle du milligramme (du gramme pour la iodométrie) permettant ainsi de ne pas consommer pour des soucis d'analyse, des substrats pouvant être délicat à synthétiser ou à obtenir.

La méthode décrite par Akasaka *et al.* nécessite de solvater une masse connue du corps gras à analyser dans une solution de chloroforme/méthanol (2:1) contenant de l'hydroxytoluène butylé (BHT), le BHT est un antioxydant qui permet d'empêcher la substance à analyser de subir d'autres processus d'oxydation. Dans un second temps, 100 μL de la solution obtenue sont mis à réagir, dans le noir, avec 50 μL d'une solution de chloroforme contenant la phosphine non oxydée (1 mg/10 mL), la diphényl-1-pyrénylphosphine (DPPP). Après 1 heure de réaction à 60 °C, 3 mL d'isopropanol sont ajoutés au milieu réactionnel avant d'effectuer une mesure fluorimétrique pour évaluer la quantité d'oxyde de DPPP (oDPPP) formée. La fluorescence à 380 nm de l'oDPPP est observée pour une irradiation à 352 nm. En appliquant rigoureusement ce protocole expérimental, les résultats obtenus en fluorimétrie n'étaient pas répétables. L'utilisation de 3 solvants de qualités différentes, bien que dégazés, nous semblait être la cause de ces problèmes. Nous avons donc décidé de n'utiliser qu'un seul solvant, le dichlorométhane, et les résultats obtenus après ce changement ont pu être répétés. Une courbe d'étalonnage a ensuite été établie avec de l'oxyde de DPPP, préparée par oxydation en présence de NaIO_4 , afin de vérifier la linéarité de la mesure spectroscopique (Figure 7)

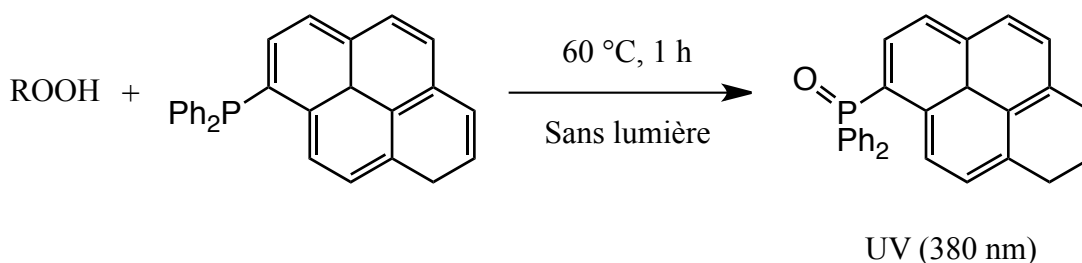


Schéma 2 - Dosage Fluorimétrique

Emission

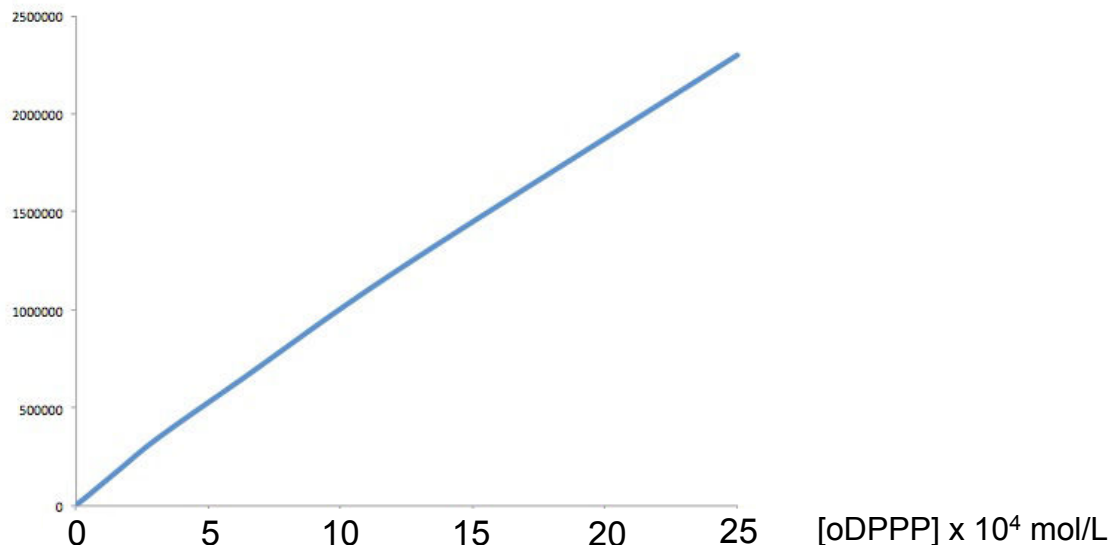


Figure 7 - Courbe d'étalonnage pour la méthode fluorimétrique

Le protocole décrit dans la publication ayant du être adapté aux conditions de manipulation du laboratoire, les résultats obtenus ont été doublés par la iodométrie pour garantir l'exactitude des mesures fluorimétriques.

La réaction de catalyse qui a été sélectionnée pour vérifier les effets des traitements est la réaction de métathèse croisée avec l'acrylate de méthyle catalysée par le catalyseur Umicore M2 (Schéma 3). Pour chaque substrat, les conditions opératoires ont été ajustées pour une meilleure lecture et appréciation des conversions apportées par les diverses purifications.

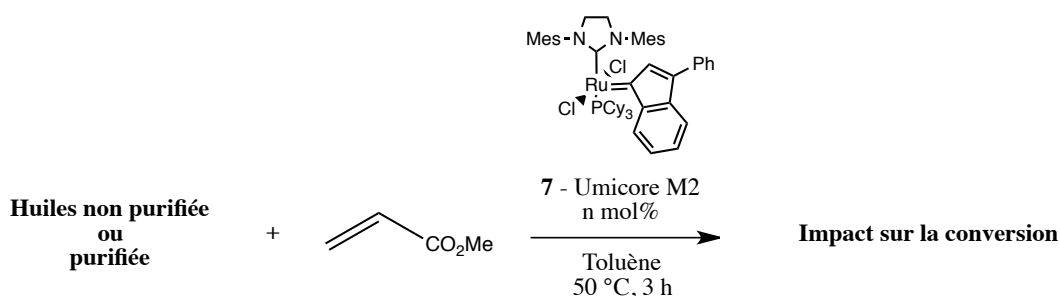


Schéma 3 - Réaction «test» sélectionnée pour cette étude

B. Undécénoate de méthyle

Le premier dérivé gras utilisé est l'undécénoate de méthyle **115**, obtenu après la pyrolyse du ricinoléate de méthyle **28** (Schéma 4).¹⁸ Avant les différentes purifications, ce substrat est distillé sous atmosphère inerte.

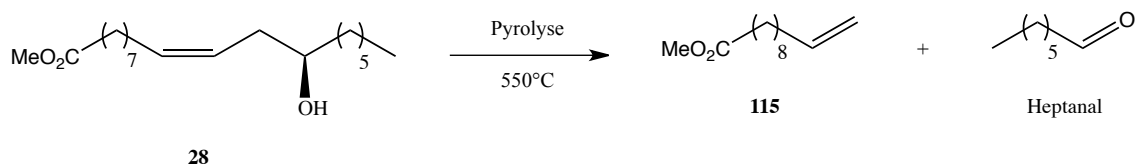


Schéma 4 - Pyrolyse du ricinoléate de méthyle

L'undécénoate de méthyle a donc subi les 3 traitements décrits en introduction de cette partie. Consécutivement à ces purifications, les analyses de teneurs en peroxydes ont eu lieu (Tableau 1). Il apparaît que le traitement ayant apporté la meilleure réduction en peroxyde est le chauffage à 200 °C, sous atmosphère inerte, pendant 16 heures (Tableau 1, Entrée 2).

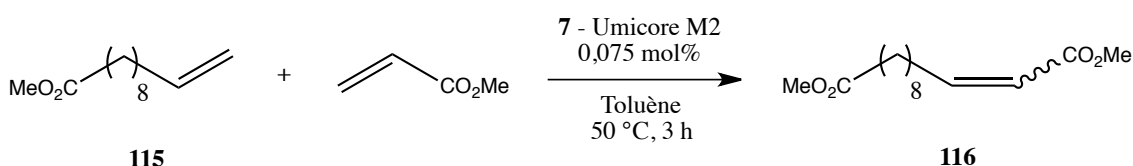
Entrée	Traitement	Concentration en peroxyde (meq/kg)
1	Sans traitement	49 (43 par iodométrie)
2	200 °C - Argon - 16 h	2
3	Al ₂ O ₃ neutre	6
4	μ-ondes - 200 °C - 30 min	10

Tableau 1 - Concentrations en peroxydes de l'undécénoate de méthyle

¹⁸ a) H.-B. Hu, K.-W. Park, Y.-M. Kim, J.-S. Hong, W.-H. Kim, B.-K. Hur, J.-W. Yang, *J. Ind. Eng. Chem.* **2000**, 6, 238. b) H. Lappi, R. Alen, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2011**, 91, 154. c) H. Mutlu, M. A. R. Meier, *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.* **2010**, 112, 10. d) M. Van der Steen, C. V. Stevens, *ChemSusChem*, **2009**, 2, 692

Nous avons ensuite lancé une série de réactions de métathèse croisée avec l'acrylate de méthyle avec chacune des 4 huiles de pureté différente dans les conditions (charge catalytique) permettant, pour chaque composé, de vérifier l'effet de ces traitements sur la conversion du produit de départ (Tableau 2).

Tableau 2 - Conversions déterminées par chromatographie en phase gazeuse des réactions de métathèse



Entrée	Traitement	Conversion GC ^a
1	Sans traitement	56 %
2	200 °C - Argon - 16 h	95 %
3	Al ₂ O ₃ neutre	88 %
4	μ-ondes - 200 °C - 30 min	86 %

^a Conversion GC donnée à l'aide du dodécane comme étalon interne (15% en masse/undécénoate de méthyle)

Nous observons que les 3 traitements effectués sur l'undécénoate de méthyle apportent un gain, non négligeable, d'au moins 30% de conversion pour cette réaction test de métathèse croisée (Tableau 2). Le traitement ayant permis le meilleur résultat est le chauffage à 200 °C pendant 16 heures, avec une conversion excellente de 95% (Tableau 2, Entrée 2). Ce traitement est aussi celui ayant éliminé le plus de peroxyde à en juger par les résultats du Tableau 1.

C. Oléate de méthyle

L'oléate de méthyle **13** utilisé dans cette partie est celui fourni par la société Alfa donné avec une pureté de 96%. Utilisé comme reçu (commandé pour les besoins de ces travaux), il est défini comme étant le «brut», sans traitement de purification. À l'image de la partie concernant l'undécénoate de méthyle, ce composé a subi les 3 traitements de purification (chauffage à 200 °C pendant 16 heures, filtration sur alumine neutre et irradiation micro-ondes) avant l'analyse de la concentration en peroxyde pour chacun des 4 échantillons (Tableau 3).

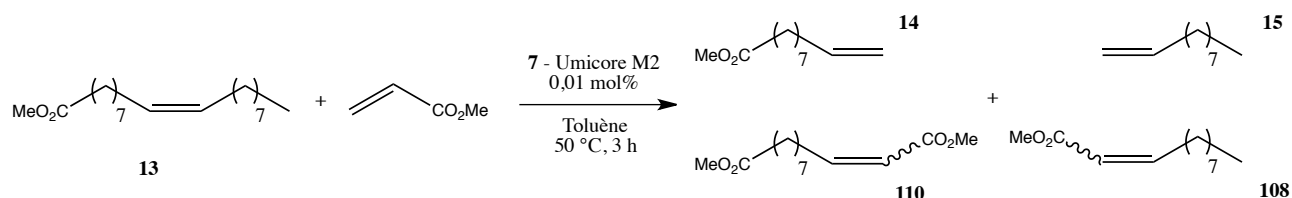
Entrée	Traitement	Concentration en peroxyde (meq/kg)
1	Sans traitement	80 (77 par iodométrie)
2	200 °C - Argon - 16 h	7
3	Al ₂ O ₃ neutre	12
4	μ-ondes - 200 °C - 30 min	3

Tableau 3 - Concentrations en peroxydes de l'oléate de méthyle

Dans ce tableau et contrairement au cas de l'undécénoate de méthyle, le traitement ayant apporté la meilleure réduction de la concentration en peroxyde est l'irradiation micro-ondes (Tableau 3, Entrée 4). Les analyses ayant été effectuées, les 4 échantillons d'huiles ont été engagés dans la réaction test de métathèse croisée avec l'acrylate de méthyle dans les conditions optimales de suivi de la variation de la conversion.

Ces résultats sont présentés dans le Tableau 4.

Tableau 4 - Conversions déterminées par chromatographie en phase gazeuse des réactions de métathèse



Entrée	Traitement	Conversion GC ^a
1	Sans traitement	67 %
2	200 °C - Argon - 16 h	94 %
3	Al ₂ O ₃ neutre	70 %
4	μ-ondes - 200 °C - 30 min	70 %

^a Conversion GC donnée à l'aide du dodécane comme étalon interne (15% en masse/oléate de méthyle)

Les résultats du Tableau 2 nous montrent que le traitement ayant permis la meilleure conversion est encore le chauffage à 200 °C pendant 16 heures, avec une conversion excellente de 94%, bien supérieure (27%) à celle obtenue avec l'oléate de méthyle non traité (Tableau 4, Entrées 1 et 2). Plus surprenant et bien que les concentrations en peroxydes aient été drastiquement diminuées, la filtration sur alumine neutre ainsi que le traitement micro-ondes n'ont pas permis une augmentation significative de la conversion (Tableau 4, Entrées 3 et 4). Ces données peuvent s'expliquer par la présence d'autres poisons que les peroxydes, dans les huiles qui ne sont pas éliminés par les traitements utilisés et qui peuvent toujours neutraliser le catalyseur.

D. Ricinoléate de méthyle

Le ricinoléate de méthyle **28** utilisé dans cette étude est obtenu après une réaction de transestérification de l'huile de ricin, achetée auprès de la société Alfa Aesar (Schéma 5). Le qualificatif «brut» désigne le ricinoléate de méthyle obtenu après une colonne sur gel de silice à la suite de la réaction de transestérification.

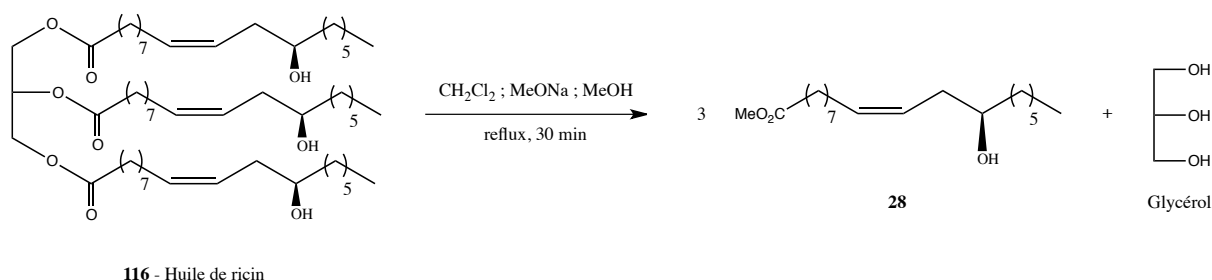


Schéma 5 - Transestérification de l'huile de ricin

Dans le tableau 5, après dosage fluorimétrique, sont présentées les concentrations en peroxydes déterminées par des échantillons de ricinoléate de méthyle obtenus après les 3 traitements de purification.

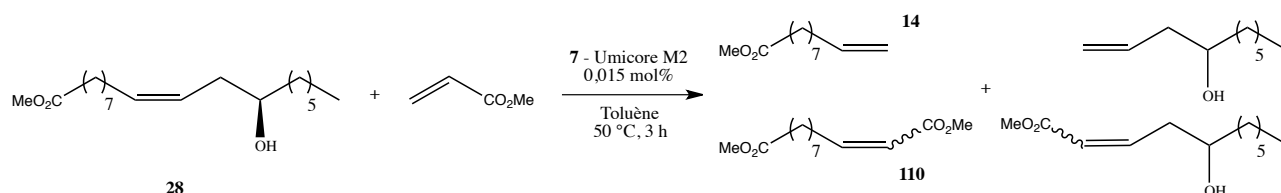
Entrée	Traitement	Concentration en peroxyde (meq/kg)
1	Sans traitement	101 (95 par iodométrie)
2	200 °C - Argon - 16 h	3
3	Al ₂ O ₃ neutre	8
4	μ-ondes - 200 °C - 30 min	15

Tableau 5 - Concentrations en peroxydes du ricinoléate de méthyle

Le chauffage à 200 °C pendant 16 heures est le traitement ayant diminué le plus efficacement la concentration en espèce peroxyde dans le ricinoléate de méthyle (Tableau 5, Entrée 2). Les 2 autres traitements contribuent, eux-aussi, à une diminution significative de la concentration en peroxyde (Tableau 5, Entrées 3 et 4).

Une fois les concentrations en peroxydes déterminées, la réaction test, dans des conditions optimales, a été appliquée aux 4 huiles possédant des teneurs en peroxydes différentes (Tableau 6).

Tableau 6 - Conversions déterminées par chromatographie en phase gazeuse des réactions de métathèse



Entrée	Traitement	Conversion GC ^a
1	Sans traitement	68 %
2	200 °C - Argon - 16 h	79 %
3	Al ₂ O ₃ neutre	82 %
4	μ-ondes - 200 °C - 30 min	66 %

^a Conversion GC donnée à l'aide du dodécane comme étalon interne (15% en masse/ricinoléate de méthyle)

À nouveau, le chauffage à 200 °C pendant 16 heures conduit à une amélioration significative de la conversion, la filtration sur alumine neutre permet aussi d'obtenir une très bonne conversion pour cette réaction test de métathèse croisée avec l'acrylate de méthyle (Tableau 6, Entrées 2 et 3). L'irradiation par micro-ondes semble n'avoir rien apporté à la conversion en comparaison du ricinoléate de méthyle non traité (Tableau 6, Entrée 4).

E. Oléonitrile

Cette partie concernant l'oléonitrile permet de revenir et de commenter plus en détails les résultats obtenus dans le Chapitre 2 et de mettre en perspective les données de la fluorimétrie sur 6 échantillons d'oléonitrile ayant subi des purifications différentes. À savoir, aucune purification, la filtration sur silice, la filtration sur alumine neutre, le chauffage à 200 °C, la filtration sur alumine neutre couplée au chauffage à 200 °C et l'irradiation micro-ondes. Les différentes mesures par fluorimétrie de la concentration en peroxyde ainsi que les résultats obtenus sur un lot brut âgé (2 ans) d'oléonitrile sont présentés dans les Figures 8a-8b et le Tableau 7.

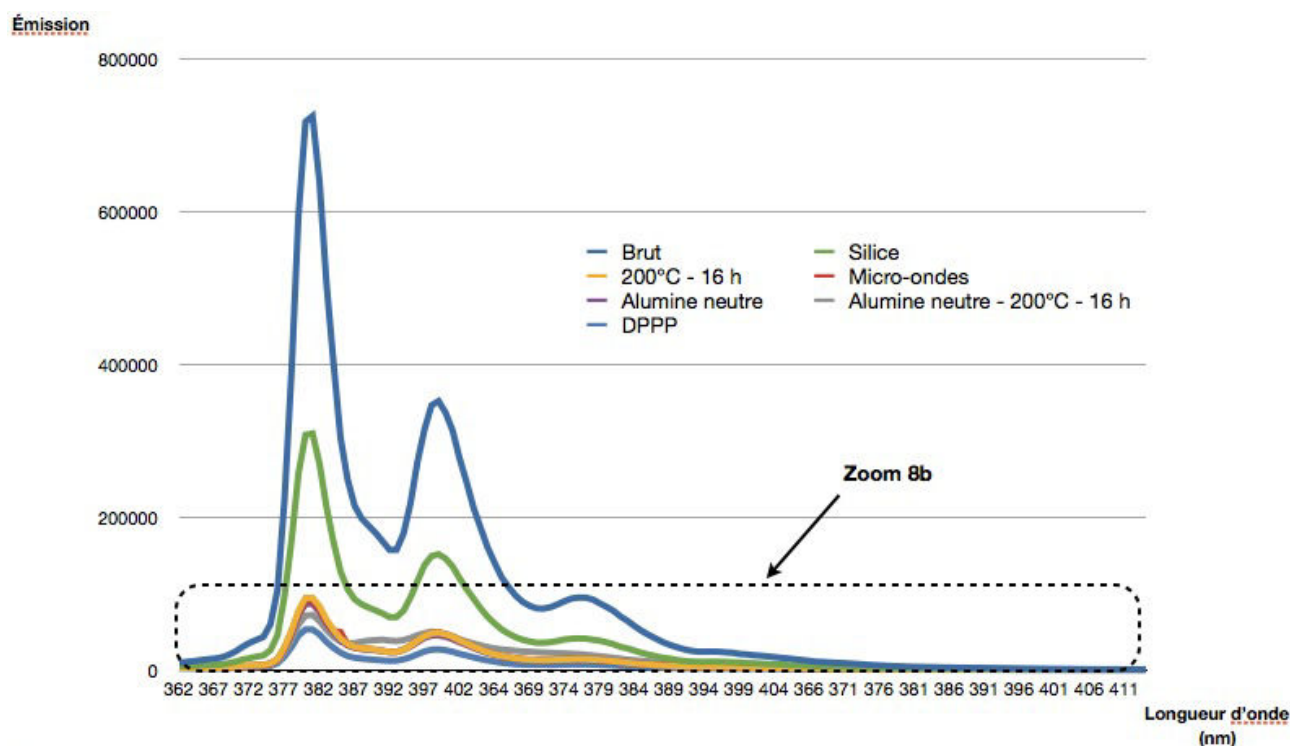


Figure 8a - Émissions de l'oxyde de DPPP générées par réaction de la DPPP avec les différents échantillons d'oléonitrile

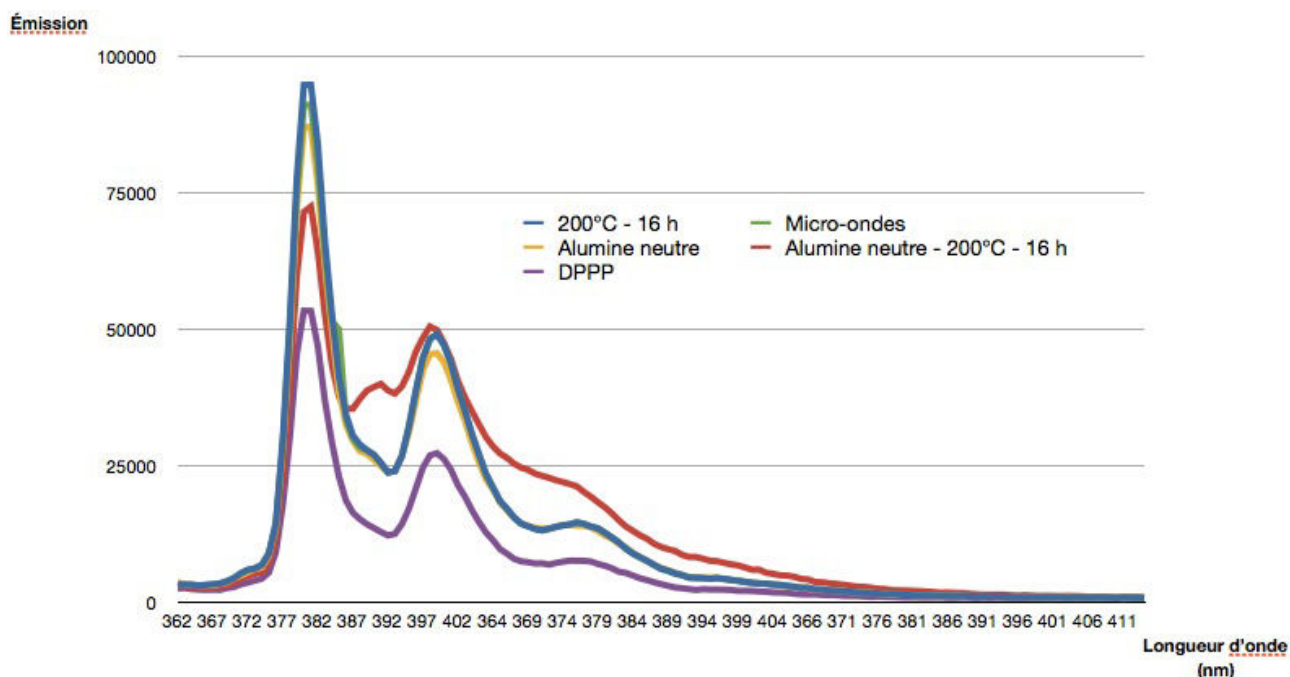


Figure 8b - Zoom sur la Figure 7a

Entrée	Traitement	Concentration en peroxyde (meq/kg)
1	Sans traitement	232 (230 par iodométrie)
2	SiO ₂	88
3	200 °C - Argon - 16 h	14
4	μ-ondes - 200 °C - 30 min	13
5	Al ₂ O ₃ neutre	11
6	Al ₂ O ₃ neutre / 200°C - Argon - 16 h	6

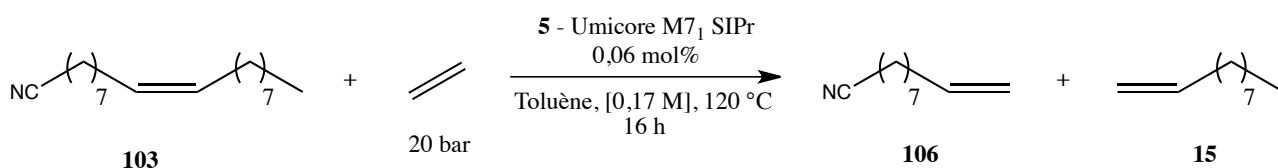
Tableau 7 - Concentration en peroxyde de l'oléonitrile

Comme le montre les Figures 8a et 8b et le Tableau 7, les différents traitements conduisent à des diminutions plus ou moins importantes de la teneur en peroxyde. Il faut également noter que la DPPP s'oxyde également lors du test blanc (sans ajout d'oxydant). Toutefois, cette contribution est retranchée lors du traitement des données.

Le traitement ayant permis la meilleure réduction de la concentration en peroxyde est la filtration sur alumine couplée au chauffage à 200 °C pendant 16 heures (Tableau 7, Entrée 6). Les traitements présentés en Entrées 3, 4 et 5 ont aussi permis une diminution significative des peroxydes de l'oléonitrile brut.

Dans les expériences de catalyse présentées dans le Chapitre 2, l'utilisation conjointe du catalyseur Umicore M7₁ SIPr et des traitements de purification de l'oléonitrile (sur un lot frais et différent des mesures présentées dans le Tableau 7) ont permis d'atteindre des conversions excellentes et des TONs impossibles à obtenir auparavant et ces expériences valident à nouveau l'utilité des purifications sur les huiles issues de la biomasse (Tableau 8 et 9).

Tableau 8 - Ethénolyse de l'oléonitrile



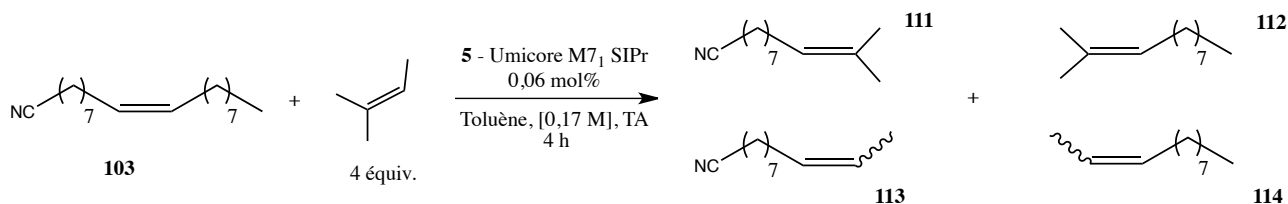
Entrée	Purification	Conversion ^a	Sélectivité 106+15/SM ^b	TON ^c
1	Sans traitement	31 %		284
2	Al ₂ O ₃ neutre	55 %	90/10	880
3	200 °C - Argon - 16 h	78 %	85/15	1248
4	Al ₂ O ₃ neutre / 200°C - Argon - 16 h	88 %	88/12	1408

^a Conversion GC donnée à l'aide du dodécane comme étalon interne (15% en masse/oléonitrile)

^b Après calibration et intégration des aires des produits en chromatographie en phase gazeuse. SM : produits de Self-Métathèse

^c TON = conversion (%) / charge catalytique (%)

Tableau 9 - Clivage de l'oléonitrile avec le 2-méthyl-2-butène



Entrée	Purification	Conversion ^a	Sélectivité 111/112/113/114/SM ^b	TON ^c
1	200 °C - Argon - 16 h	94 %	39/37/8/8/8	1504
2	Al ₂ O ₃ neutre / 200°C - Argon - 16 h	87 %	38/36/9/10/7	1392

^a Conversion GC donnée à l'aide du dodécane comme étalon interne (15% en masse/oléonitrile)

^b Sélectivité : produit souhaité / (111+112+113+114+SM). Après calibration et intégration des aires des produits en chromatographie en phase gazeuse. SM : produits de Self-Métathèse

^c TON = conversion (%) / charge catalytique (%)

III. Conclusion

L'utilisation d'huiles dérivées de la biomasse pour la production de matières premières ou de carburants est une alternative de choix aux produits issus du pétrole. Cependant, ces produits naturels souffrent d'une diversité dans leurs compositions pouvant varier d'une production à l'autre, d'un lieu d'exploitation à un autre, même d'une récolte à l'autre. Ces impuretés n'étant pas présentes dans les produits de l'industrie pétrolière, une étape de purification semble indiquée, l'efficacité des catalyseurs dépendant très fortement de la pureté des matières premières.

Ainsi, nous avons montré l'efficacité de traitements de purification simples à appliquer aux huiles provenant de la biomasse afin d'augmenter la productivité en métathèse croisée. Aussi, il semble que le traitement offrant la meilleure réduction de la concentration en peroxydes ainsi que celui permettant les meilleurs gains en conversion soit le traitement thermique qui consiste à chauffer l'huile à 200 °C pendant 16 heures. Nous observons par ailleurs, concernant les réactions d'éthénolyse, que le meilleur résultat présenté dans le Chapitre 1 est celui où le groupe de Patel¹ obtient un TON de 470 000 pour l'éthénolyse d'un oléate de méthyle triplement distillé. Nous pensons que cette triple distillation, même si elle doit permettre d'augmenter la pureté de l'oléate de méthyle, est aussi un traitement thermique répété 3 fois et qu'il permet une réduction d'espèces poisons pour le catalyseur, permettant ainsi un gain en TON très élevé. Enfin, nous ajoutons au regard de la littérature et de nos résultats que ces divers traitements ne réduisent pas seulement la concentration en peroxyde mais certainement d'autres espèces pouvant empoisonner les catalyseurs et ainsi réduire les conversions obtenues.

IV. Partie Expérimentale

A. Appareillage et matériel

Analyses en chromatographie en phase gazeuse (CPG) :

GC-2014 SHIMADZU

Colonne : Equity™-1, 30,0 m ; épaisseur du film : 0,25 μm ; diamètre intérieur : 0,25 nm.

Injection : 1,0 μL

Pression : 108,7 KPa

Débit de la colonne : 1,33 mL/min

Loi de chauffe : 80 °C pendant 3 min puis chauffage 10 °C/min de 80 °C à 180 °C, enfin chauffage 15 °C/min de 180 °C à 240 °C : temps total 17 min

Analyse par fluorimétrie :

Photon Technology International, Lamp Power Supply LPS-220B

Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) :

Spectromètre de haut champ Bruker AM 300 WB (300 MHz ^1H , 133 MHz ^{13}C)

Spectromètre de haut champ Bruker GPX 400 (400 MHz ^1H , 175 MHz ^{13}C)

Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en partie par million (ppm)

Le toluène et le dichlorométhane utilisés ont été séchés sur un système SPS-800 MBRAUN. Les expériences ont été réalisées sous atmosphère inerte d'argon en utilisant des rampes à vide et des tubes de Schlenk.

Origine des produits utilisés :

Huile de ricin : Alfa Aesar, n°lot : 10131474

Oléate de méthyle : Alfa Aesar, n°lot : 10172498

Undécénoate de méthyle : Arkéma, n°lot : 8154

Oléonitrile : Arkéma, n°lot : 8573

Les huiles sont conservées au réfrigérateur, sous atmosphère inerte.

B. Purification

Traitement de purification des dérivés d'acides gras

Traitement sur Alumine :

L'alumine utilisée est neutre, elle vient du fournisseur **Merk**, n°lot : TA1791777309. Avant utilisation, elle est activée une nuit dans un bain d'huile à 150 °C, sous vide. Ensuite, le composé à traiter est filtré au travers d'une pipette pasteur remplie de l'alumine activée. Le ratio masse du composé : masse d'alumine est de 10:1.

Traitement par micro-ondes :

Les traitements micro-ondes ont été réalisés au sein du groupe du Pr. J.-P. Bazureau de l'ICMV à l'université de Rennes 1.

Le réacteur micro-ondes utilisé est commercialisé par la société Microwave Synthesis Reactor, le modèle est MONOWAVE 300, sa puissance maximum est de 380 W. Le traitement sur le composé gras dure 30 minutes à 200 °C, à l'air, avec une puissance de chauffe maximale.

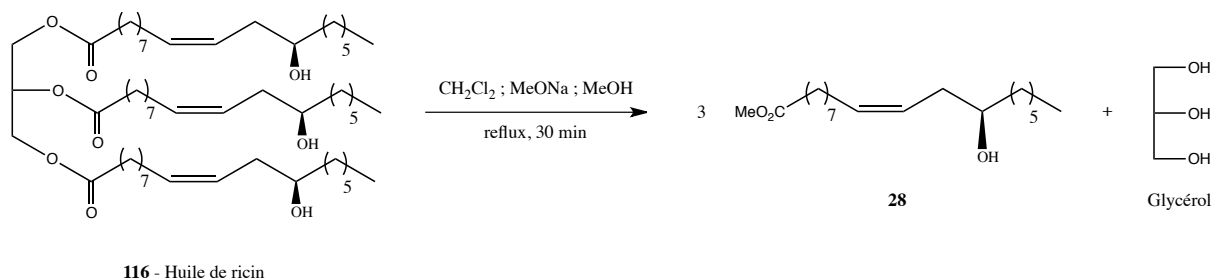
Traitement par chauffage sous atmosphère inerte :

Le composé à traiter est placé dans un tube de Schlenk dans un bain d'huile à 200 °C et est balayé sous un courant d'argon pendant 16 heures.

Les traitements de purification peuvent être combinés, les protocoles individuels restant inchangés.

C. Réactions chimiques

Transestérification de l'huile de ricin



14 g d'huile de ricin - **116** sont dissous dans un mélange de dichlorométhane distillé (15 mL) et de méthanol distillé (30 mL). Ce mélange contient également 0,35 g de méthanolate de sodium, qui catalyse la réaction. La solution est chauffée au reflux pendant 30 min, puis est versée dans 71,5 mL d'eau distillée contenant 2,3 mL d'acide chlorhydrique 12 N. Après décantation, la phase aqueuse est extraite avec de l'éther de pétrole (3 x 50 mL) et les phases organiques collectées sont lavées avec 50 mL d'une solution de NaHCO₃ (2% dans l'eau distillée), en 2 fois, puis séchées sur MgSO₄, filtrées et évaporées sous pression réduite. Le produit **28** obtenu est purifié par chromatographie sur colonne de silice en utilisant un mélange d'éther de pétrole / éther diéthylique (9:1 puis 8:2) pour donner du ricinoléate de méthyle - **28** avec un rendement de 76%.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 0.88 (m, 3H, CH₂CH₃), 1.25-1.36 (m, 16H, CH₂CH₂), 1.46 (m, 2H, CH₂CH₂), 1.61 (m, 2H, CH₂CH₂), 2.04 (m, 2H, CHCH₂), 2.20 (m, 2H, CHCH₂), 2.30 (t, 2H, ³J=7.4 Hz, CO₂CH₂), 3.61 (bs, 1H, CHOH), 3.66 (s, 3H, CO₂CH₃), 5.34-5.58 (m, 2H, CHCH)

Protocole expérimental des réactions tests

Dans un tube de Schlenk, préalablement séché sous vide, sont introduit 100 mg d'huile (0,5 mmol), 90 µL d'acrylate de méthyle (1 mmol) et 10 µL de dodécane (étalon interne) dans 1 mL de toluène

sec, sous atmosphère inerte. Le catalyseur, Umicore M2 (Tableau 10), est ensuite introduit et le milieu réactionnel est porté à 50 °C. Après une durée de 3 heures, la réaction est neutralisée par l'ajout de 0,5 mL d'éther éthylvinyle. Puis un échantillon du produit obtenu est prélevé et filtré sur silice pour une analyse en chromatographie en phase gazeuse.

Tableau 10 - Charges catalytiques du catalyseur Umicore M2 utilisées pour les réactions tests

Composé	Charge catalytique (mol%)
Undécénoate de méthyle - 115	0,075
Oléate de méthyle - 13	0,11
Ricinoléate de méthyle - 28	0,16

D. Dosages des peroxydes

Dosage fluorimétrique

Dans une vial GC, munie d'un bouchon hermétique, on introduit 100 µL de la solution à analyser qui a été préalablement préparée (5 mg d'huile dans 5 mL de CH₂Cl₂ contenant 10% en masse de BHT). Dans le milieu réactionnel est additionné 50 µL d'une solution contenant du diphenyl-1-pyrénylphosphine (DPPP), (1 mg/1mL CH₂Cl₂). La réaction est ensuite placée à 60 °C dans l'obscurité, pour une durée de 60 min. Préalablement à la mesure fluorimétrique, 3 mL de CH₂Cl₂ sont ajoutés, après refroidissement du milieu réactionnel et cette solution est transvasée dans une cuve en quartz. On mesure alors l'intensité de la bande d'émission à 380 nm de l'oxyde de DPPP après son excitation à 352 nm.

Dosage iodométrique

Dans un Erlenmeyer de 250 mL, on introduit 40 mL d'acide acétique glacial et 10 mL d'eau distillée. La solution est dégazée, sous agitation, avec de l'argon pendant 15 minutes. On ajoute 5 g d'iodure de potassium, après dissolution totale, on ajoute 3 g d'ester gras. La solution obtenue est incolore. On place l'erenmeyer dans un bain d'huile à 110 ° C pendant 5 minutes. La solution devient jaune-orange. On ajoute ensuite 40 mL d'eau distillée. Cette solution est alors dosée avec une solution de thiosulfate de sodium aqueux de différente concentration 0,01 M, 0001 M ou 0,0005 M jusqu'à l'équivalence, indiquée par la disparition de la coloration jaune-orangée.

Chapitre 4

**Nouvelle alternative de synthèse d'un
complexe du ruthénium de première
génération à ligand indénylidène chélatant et
tentatives de synthèse de la seconde génération**

I. Introduction

La métathèse des oléfines, récompensée par un prix Nobel en 2005¹, est un outil de choix et facile à mettre en oeuvre pour la transformation de doubles liaisons carbone-carbone avec des applications en chimie organique² et en chimie des polymères.³ Depuis le premier complexe décrit en 1992 par Grubbs et *al.*⁴, les progrès réalisés en terme de performance, de robustesse et de sélectivité ont conduit à l'émergence de plusieurs classes/familles de catalyseurs, essentiellement basés sur le même motif $\text{RuX}_2(\text{L})_2(=\text{CR}^1\text{R}^2)$, que sont les catalyseurs de type Grubbs⁵, Hoveyda⁶ ainsi que les indénylidènes.⁷ La majorité de ces complexes sont neutres, cependant, on retrouve en plus faible proportion la description de catalyseurs cationiques dans la littérature.⁸

Identifiés, dans un premier temps, comme des complexes allénylidènes⁹, les catalyseurs indénylidènes (Figure 1) sont depuis synthétisés et caractérisés de façon simple par des protocoles décrits dans la littérature scientifique. Leurs synthèses, à partir d'alcool propargylique, est plus facile et présentent moins d'étapes que celles des complexes de type Grubbs et Hoveyda qui

¹ Y. Chauvin, R. H. Grubbs, R. R. Schrock, «for the development of the metathesis method in organic synthesis», Prix Nobel **2005**

² a) A. Fürstner, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 6505. b) T. J. Donohue, L. P. Fishlock, P. A. Procopiou, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 5716. c) K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4490. d) W. A. L. van Otterlo, C. B. de Koning, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3743. e) A. Gradillas, J. Perez-Castells, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6086

³ a) S. Sutthasupa, M. Shiotsuki, F. Sanda, *Polym. J.* **2010**, 42, 905. b) M. R. Buchmeiser, *Chem. Rev.* **2000**, 101, 1565. c) J. E. Schwendeman, A. C. Church, K. B. Wagener, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 597

⁴ S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3974

⁵ a) P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2039. b) M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, 1, 953

⁶ a) J. P. A. Harrity, D. S. La, D. R. Cefalo, M. S. Visser, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2343

⁷ a) A. Fürstner, O. Guth, A. Döffels, G. Seidel, M. Liebl, B. Gabor, R. Mynott, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4811. b) L. Jafarpour, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics*, **1999**, 18, 5416. c) K. Puentener, M. Scalone, PCT Int. Appl. WO **2006**111491. d) V. Dragutan, I. Dragutan, F. Verpoort, *Platinum Met. Rev.*, **2005**, 49, 33. e) F. Boeda, H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.*, **2008**, 2726

⁸ R. Castarlenas, P. H. Dixneuf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4524. b) R. Castarlenas, C. Vovard, C. Fischmeister, P. H. Dixneuf, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4079.

⁹ a) K. J. Harlow, A. F. Hill, J. D. E. T. Wilton-Ely, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 285. b) A. Fürstner, A. F. Hill, M. Liebl, J. D. E. T. Wilton-Ely, *Chem. Commun.* **1999**, 601

nécessitent l'utilisation de dérivés diazo ou des étapes d'échanges de carbènes. Ils sont une alternative de choix à l'utilisation des catalyseurs de type benzylidène.

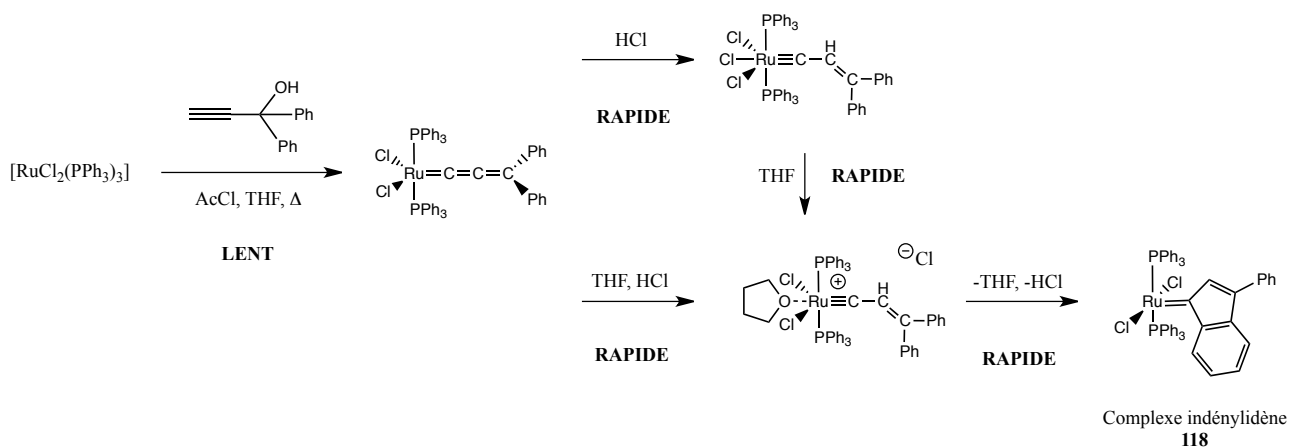


Figure 1 - Premier complexe indénylidène et mécanisme de formation

La Figure 1, présente la formation d'un complexe indénylidène par le réarrangement intramoléculaire d'un complexe allénylidène (ou d'un cumulénylidène). L'alkylidène précurseur est généralement formé par l'introduction d'un motif à 3 carbones possédant un groupement partant, un alcool propargylique est un candidat idéal comme l'illustre l'approche, très usitée, de la déshydratation du 2-propyn-1-ol pour la formation d'un cumulénylidène précurseur du complexe indénylidène.¹⁰

Depuis le premier complexe indénylidène **118**, les avancées réalisées en terme de design de ce type de catalyseurs se sont essentiellement concentrées sur le ligand «L». Comme l'illustre la substitution de la triphénylphosphine initiale par d'autres phosphines et ses dérivés pour les catalyseurs de première génération (Figure 2), par d'autres ligands comme les arènes^{8,11}, la

¹⁰ F. Boeda, H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2008**, 2726

¹¹ a) S. Rigaut, D. Touchard, P. H. Dixneuf, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 1585. b) M. Bassetti, F. Centola, D. Sémeril, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Organometallics* **2003**, 22, 4459

pyridine¹² ou les bases de Schiff¹³ (Figures 3 et 5), ou bien encore le développement des ligands N-hétérocycliques (NHC)¹⁴ pour les complexes de seconde génération (Figure 4).

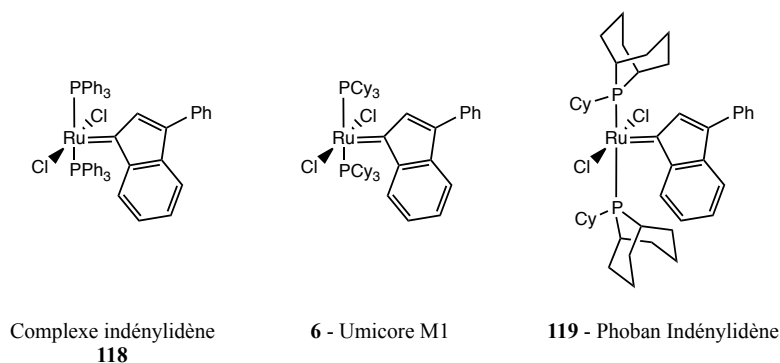


Figure 2 - Complexes indénylidènes biphosphines

Beaucoup d'efforts ont été consacrés à la synthèse, plus facile, du catalyseur **6**. Le précurseur historique pour cette synthèse est le complexe [RuCl₂(PPh₃)₃] qui, en présence de 1,1-diphénylprop-2-yn-1-ol, conduit à la formation du complexe **118** (Figure 1) portant 2 triphénylphosphines. Le complexe **6** a ensuite été obtenu, dans un premier temps, par une réaction d'échange de phosphine avec la tricyclohexylphosphine puis, plus tard, *in situ* dans le mélange réactionnel non traité. Inspiré par les travaux de Dixneuf et *al.* sur le réarrangement allénylidène/indénylidène en présence d'une source acide (acide triflique)⁸, Schanz a utilisé du chlorure d'éthanoyle générant *in situ* de l'acide chlorhydrique pour effectuer le réarrangement rapide de l'intermédiaire allénylidène en indénylidène.¹⁵ La formation de l'allénylidène est l'étape cinétiquement déterminante.

¹² a) H. Clavier, J. L. Petersen, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 5444. b) H. Clavier, S. P. Nolan, in *Metathesis Chemistry*, NATO-ASI Ser., ed. Y Imamoglu and V Dragutan, **2007**, 243, 29

¹³ a) B. De Clercq, F. Verpoort, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 639. b) T. Opstal, F. Verpoort, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42, 2876. c) T. Opstal, F. Verpoort, *Synlett.* **2002**, 6, 935. d) R. Drozdak, B. Allaert, N. Ledoux, I. Dragutan, V. Dragutan, F. Verpoort, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 3055

¹⁴ a) J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2674. b) M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 2247. c) M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, 1, 953

¹⁵ E. A. Shaffer, C. L. Chen, A. M. Beatty, E. J. Valente, H. J. Schanz, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 5221

Les ligands phosphabicyclononane (phoban)¹⁶ sont des ligands présentant un encombrement stérique important (angle de cône Tolman Phoban = 159-165°, ¹⁷ angle de cône Tolman PPh₃ = 145°)¹⁸ ainsi qu'un caractère basique prononcé (pKa Phoban de l'ordre du pKa PCy₃ = 9,7, pKa PPh₃ = 2,7) qui offrent des complexes très actifs en métathèse, particulièrement en éthénolyse¹⁹ (voir Chapitre 1).

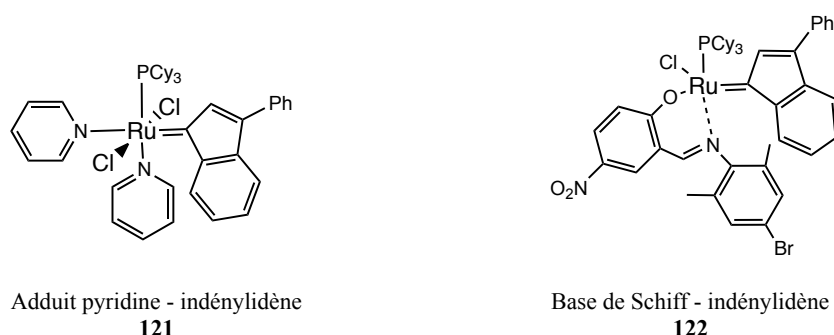


Figure 3 - Adduit pyridine de l'indénylidène **118** et indénylidène possédant une base de Schiff

Nolan et *al.*, à l'image du complexe de ruthénium bispyridine de Grubbs²⁰, ont synthétisé l'adduit de pyridine **121** du complexe **6**.¹¹ Ce nouveau complexe est néanmoins sensible à l'air et à l'humidité.

Les ligands salicylaldimines possèdent 2 groupements donneurs, le phénolate est connu pour son fort caractère donneur d'électron et stabilisateur des états hauts d'oxydation du ruthénium²¹, la base de Schiff présente un caractère donneur d'électron faible et stabilise, quant à elle, les états

¹⁶ R. F. Mason, J. L. van Winkle, *U.S. Patent* **1968** 3 400 163

¹⁷ P. N. Bungu, S. Otto, *Dalton Trans.* **2007**, 2876

¹⁸ C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *110*, 2956

¹⁹ a) G. S. Forman, A. E. McConnell, M. J. Hanton, A. M. Z. Slawin, R. P. Tooze, W. J. van Rensburg, W. H. Meyer, C. Dwyer, M. M. Kirk, D. W. Serfontein, *Organometallics*, **2004**, *23*, 4824. b) G. S. Forman, R. M. Bellabarba, R. P. Tooze, A. M. Z. Slawin, R. Karch, R. Winde, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5513

²⁰ M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *Organometallics*, **2001**, *20*, 5314

²¹ S. Bhattacharya, S. R. Boone, G. K. Fox, C. J. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1088

d'oxydation bas du ruthénium²². La réaction entre une salicylaldimine et l'éthanolate de thallium forme le sel correspondant qui, mis en présence du complexe **6**, mène à la formation du complexe **122**.¹²

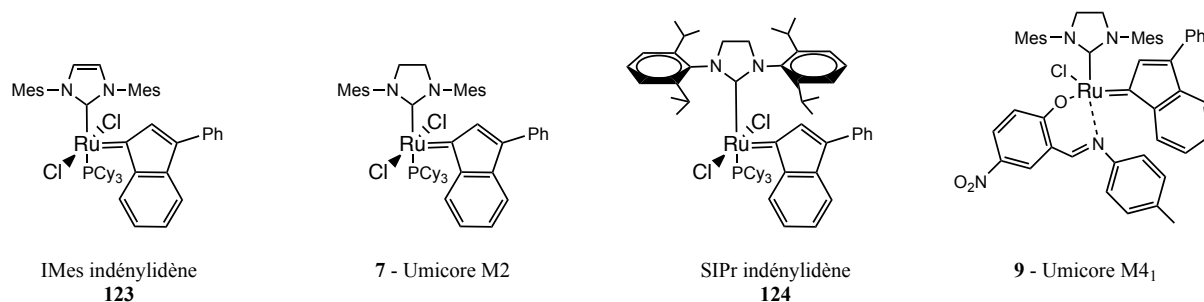


Figure 4 - Complexes indénylidènes de seconde génération

Des travaux conséquents ont été dédiés à la modification du ligand «L» des complexes indénylidènes par l'introduction de ligands NHC, proposant ainsi des complexes indénylidènes de seconde génération. Les groupements NHC sont connus pour apporter une stabilité thermique, des activités et des sélectivités accrues en comparaison de leurs homologues de première génération.

14a,23

²² S. Goswami, A. R. Chakravarty, A. Chakravorty, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 2246

²³ a) J. Huang, H. J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics*, **1999**, 18, 2370. b) A. Fürstner, O. R. Thiel, L. Ackermann, H. J. Schanz, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 2204. c) S. Diez-Gonzalez, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 874

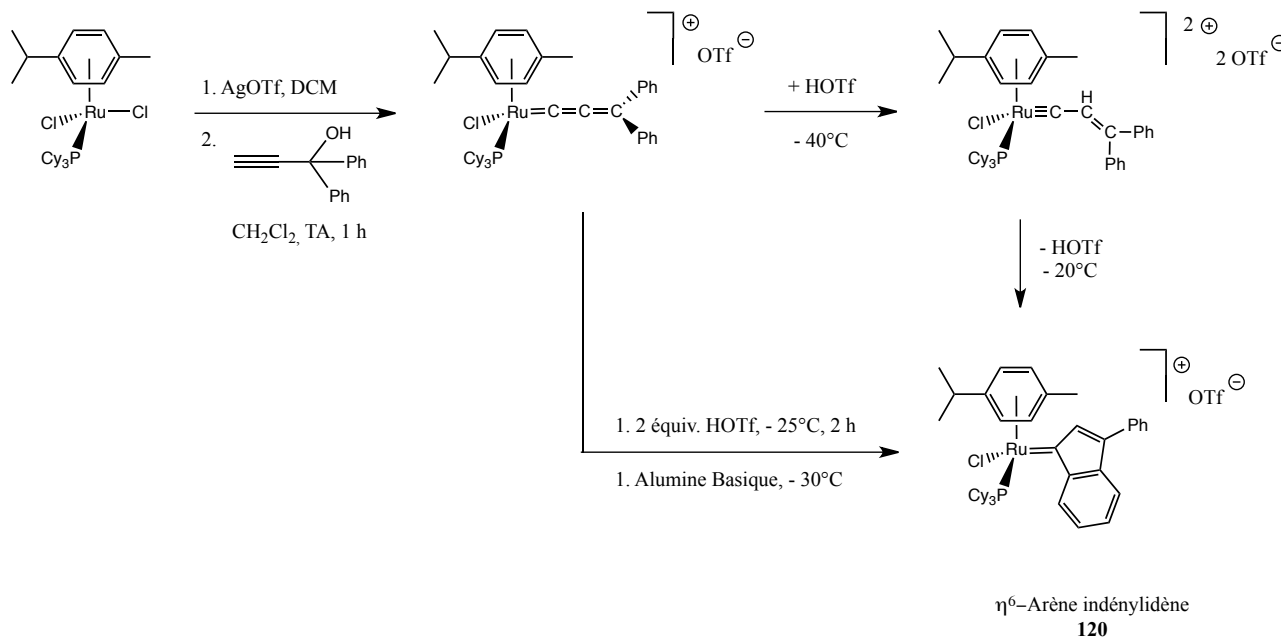


Figure 5 - Synthèse d'un arène indénylidène

Les arène-indénylidènes ont été beaucoup étudiés au sein du laboratoire.⁸ La réaction entre le dimère $[\text{Ru}(\text{p-cymène})\text{Cl}_2]_2$ et le 1,1-diphénylprop-2-yn-1-ol forme un complexe allénylidène stable qui ne peut se réarranger en indénylidène **120** qu'en présence de 2 équivalents d'acide triflique (Figure 5).

En 2010, au laboratoire, l'idée d'un nouveau catalyseur associant la propriété chélatante stabilisante du groupement isopropoxystyrène des catalyseurs de type Hoveyda⁵ avec la facilité de synthèse des complexes indénylidènes a donné lieu à la synthèse du complexe **12** (Figure 6).²⁴ Ce catalyseur fait montre d'une stabilité thermique remarquable. En effet, à température ambiante, il présente une faible activité qui, au dessus d'une température donnée, est exacerbée pour fournir un complexe particulièrement actif en catalyse, plus particulièrement en métathèse par ouverture de cycle (RCM)

²⁴ a) A. Kabro, T. Roisnel, C. Fischmeister, C. Bruneau, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12255.

Des complexes similaires ont été reportés au même moment : b) L. R. Jimenez, B. J. Gallo, Y. Schrodi, *Organometallics*, **2010**, *29*, 3471. c) W. Holtcamp, C. A. Faler, C. P. Huff, M. S. Bedoya, J. R. Hagadorn, *U.S. Patent* : **2011** 0112349

et pour les réactions de polymérisation. Cette particularité, associée à la très bonne stabilité thermique du complexe **12**, le situe dans la famille des catalyseurs dits «latents».²⁵ Consécutivement à ce premier travail, de nouveaux catalyseurs inspirés de l'architecture du complexe **12** ont été développés au sein du laboratoire, jouant sur la substitution des groupements placés en *ortho* du phényle labile de l'isopropoxy-indénylidène, responsables de la vitesse d'initiation de l'espèce active ainsi que de l'efficacité dans les réactions de catalyse.²⁶

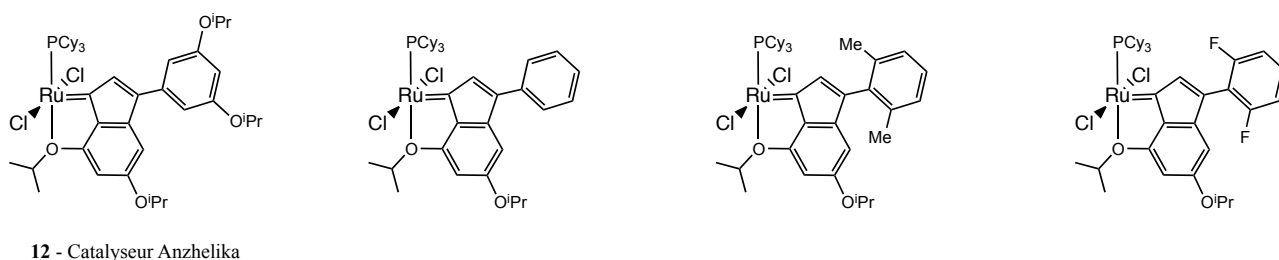


Figure 6 - Catalyseur Anzhelika **12** et ses dérivés

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés tout particulièrement, à l'instar des travaux antérieurs sur les indénylidènes, à trouver des alternatives à la synthèse de la première génération du catalyseur **12**. Dans un deuxième temps, nous avons exploré différents moyens afin d'accéder à la seconde génération par l'introduction d'un ligand NHC.

²⁵ a) S. Monsaert, A. L. Vila, R. Drozdak, Pascal Van Der Voort, F. Verpoort, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 3360. b) Y. Vidavsky, A. Anaby, N. G. Lemcoff, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 32

²⁶ A. Kabro, G. Ghattas, T. Roisnel, C. Fischmeister, C. Bruneau, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 3695

II. Résultats et discussion

A. Nouvelle voie de synthèse alternative du catalyseur Anzhelika

1. Introduction

La synthèse du catalyseur **12** a été effectuée par la voie classique de formation des complexes ruthénium-indénylidènes mettant en jeu le réarrangement d'un ruthénium-allénylidène promu par un apport de chaleur^{7a} ou par une source acide.^{8b,10b,14} Cette voie de synthèse nécessite le précurseur $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ ainsi que l'alcool propargylique **117**. Afin de prévenir un quelconque souci de régiosélectivité, l'alcool propargylique symétrique **117** a été synthétisé, en 5 étapes,²⁷ chaque noyau aromatique possédant 2 groupements isopropoxy en *meta* (Schéma 1). La réaction entre le complexe précurseur de ruthénium et l'alcool propargylique se déroule au reflux du THF (Schéma 2). L'addition d'un piègeur de phosphine, le CuCl , permettant une réaction plus propre ne générant qu'un produit majoritaire (le complexe indénylidène- PPh_3) et un produit minoritaire (2 signaux à $\delta = 65$ ppm et 55 ppm). Une purification sur colonne de silice permet d'isoler avec un rendement satisfaisant le complexe indénylidène portant la triphénylphosphine. La substitution de cette phosphine par la tricyclohexylphosphine s'est effectuée aisément dans le dichlorométhane pour avoir accès au complexe **12**.

²⁷ T. Akita, N. Koga, *Polyhedron*, **2005**, 24, 2321

Chapitre 4 Nouvelle alternative de synthèse d'un complexe du ruthénium de première génération à ligand indénylidène chélatant et tentatives de synthèse de la seconde génération

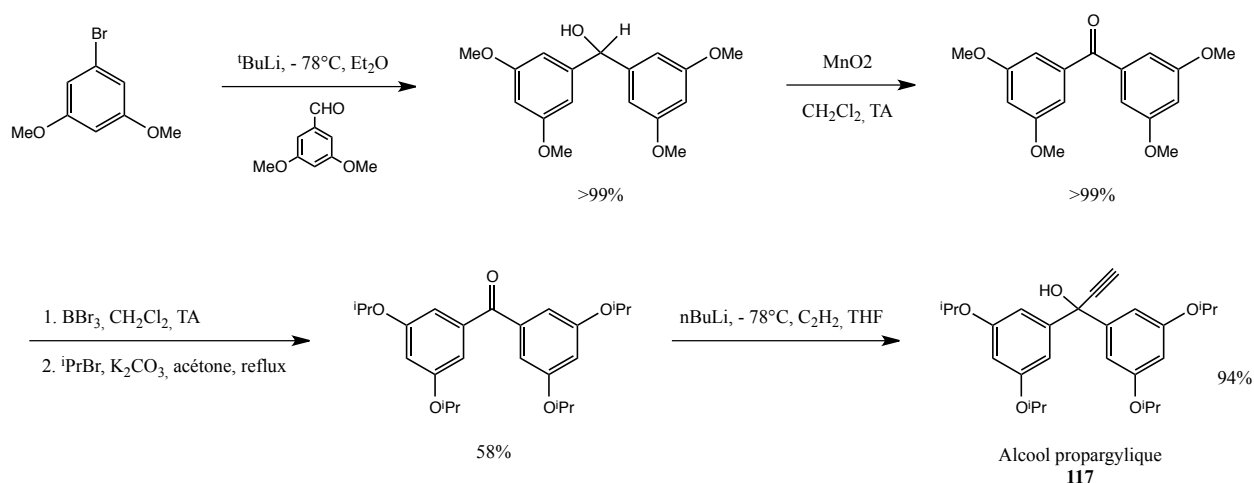


Schéma 1 - Synthèse de l'alcool propargylique **117**

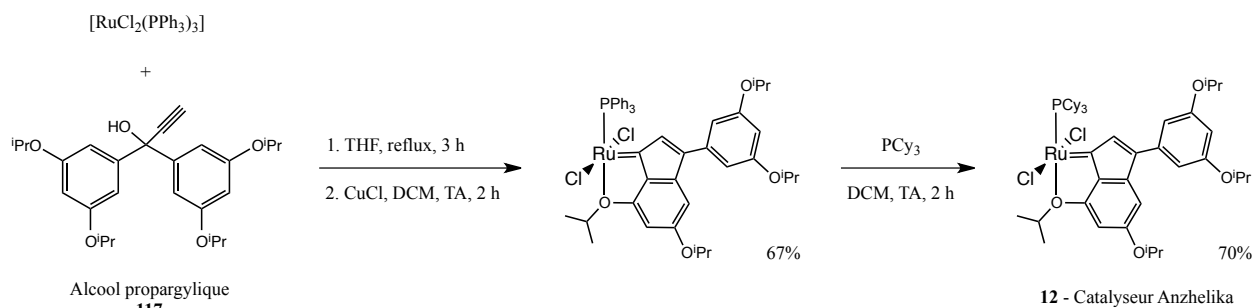


Schéma 2 - Synthèse du catalyseur **12**

2. Nouvelle stratégie de synthèse

Comme évoqué dans l'introduction de ce chapitre, des travaux au sein du laboratoire ont porté, dans un premier temps, sur la synthèse d'un complexe allénylidène cationique²⁸ obtenu à partir du $[\text{RuCl}(\text{PCy}_3)(p\text{-cymène})]^+ [\text{OTf}]^-$ puis sa transformation sélective par catalyse acide en indénylidène, particulièrement actif pour la polymérisation du polycyclooctène (Figure 5).^{8a}

²⁸ A. Fürstner, M. Picquet, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Chem. Comm.* **1998**, 1315

Le complexe $[\text{RuCl}(\text{PCy}_3)(\text{p-cymène})]^+ [\text{OTf}]^-$ étant un précurseur de complexe ruthénium-indénylidène,⁸ nous avons décidé de le faire réagir avec l'alcool propargylique **117**, offrant une alternative à l'utilisation du précurseur $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$. Cette réaction s'effectue dans le dichlorométhane à température ambiante ; au bout de 2 heures, le changement de couleur du rouge brique au violet caractéristique (couleur transitoire) indique la formation de l'espèce allénylidène. Aussi, nous avons pu observer, par un nouveau changement de couleur vers le brun et par RMN ^{31}P , la présence du complexe **12** dans le milieu réactionnel, ce qui indique que le réarrangement vers le complexe indénylidène s'effectue spontanément (Schéma 3).

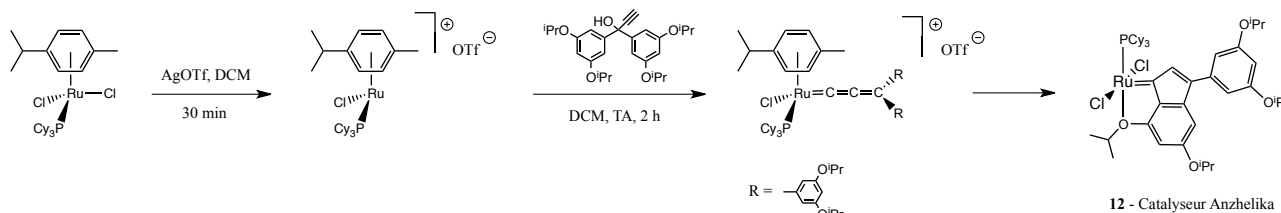


Schéma 3 - Formation alternative du catalyseur Anzhelika

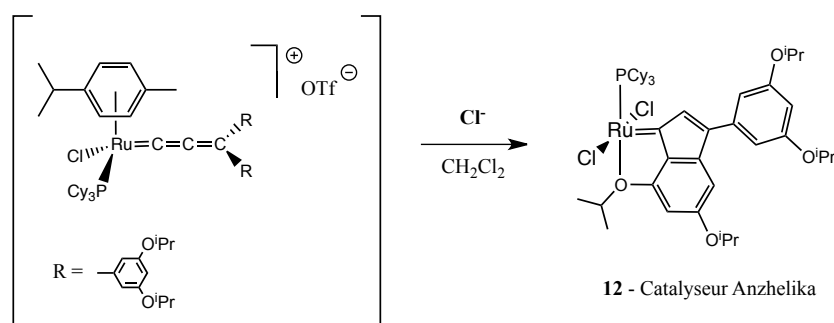
En revanche, il est à noter que le rendement obtenu est faible, 42%. Ce rendement modeste est à pondérer par le fait que le complexe **12**, qui possède 2 ligands chlorure, est formé par le réarrangement du précurseur $[\text{RuCl}(\text{PCy}_3)(\text{p-cymène})]^+ [\text{OTf}]^-$ qui ne possède qu'un seul ligand chlorure. L'hypothèse réactionnelle est que les complexes $[\text{RuCl}(\text{PCy}_3)\text{p-cymène}]^+ [\text{OTf}]^-$ et/ou $[\text{RuCl}(\text{PCy}_3)(\text{p-cymène})(=\text{C}=\text{C}=\text{CAr}_2)]^+ [\text{OTf}]^-$ sont la source de chlorure pour le réarrangement du complexe $[\text{RuCl}(\text{PCy}_3)(\text{p-cymène})(=\text{C}=\text{C}=\text{CAr}_2)]^+ [\text{OTf}]^-$ en complexe **12**. Dans ce cas de figure, le rendement théorique est donc limité.

Afin d'améliorer le rendement de cette réaction, nous avons étudié l'influence de diverses sources de chlorure ajoutées dans le milieu réactionnel lorsque la couleur violette transitoire apparaît pour transformer le complexe $[\text{RuCl}(\text{PCy}_3)(\text{p-cymène})(=\text{C}=\text{C}=\text{CAr}_2)]^+ [\text{OTf}]^-$ en complexe **12**, dans le but de ne pas consommer une partie du complexe ruthénium-allénylidène intermédiaire. Nous avons

Chapitre 4 Nouvelle alternative de synthèse d'un complexe du ruthénium de première génération à ligand indénylidène chélatant et tentatives de synthèse de la seconde génération

donc testé un éventail de composés fournissant des ions chlorure nécessaires à la formation du complexe **12** (Tableau 1).

Tableau 1 - Tests de sources de chlorure



Entrée	Source de chlorure	Nombre d'équivalent ^a / temps de réaction
1	NaCl	10 équiv. / 48 h
2	KCl	10 équiv. / 48 h
3	NH ₄ Cl	5 équiv. / 16 h
4	C ₁₆ H ₃₃ Me ₃ NCl	3 équiv. / 2 h
5	BnEt ₃ NCl	1,5 équiv. / 0,5 h

^a Équivalent en ion chlorure additionné à la réaction pour obtenir le réarrangement quantitatif de l'allénylidène en indénylidène (suivi par RMN ³¹P), dans le temps de réaction indiqué.

Quand l'utilisation d'un large excès de chlorure de sodium nécessite 48 heures de temps de réaction pour obtenir la conversion du complexe [RuCl(PCy₃)(p-cymène)(=C=C=CAr₂)⁺ [OTf]⁻ dans le brut réactionnel, l'utilisation de 1,5 équivalent de chlorure de benzyltriéthylammonium permet de convertir le précurseur allénylidène en 30 minutes (Tableau 1, Entrées 1 et 5). Des tests qualitatifs complémentaires de solubilité pour chaque source d'ion chlorure ont été réalisés dans le solvant de la réaction, le dichlorométhane (Tableau 2). Ces résultats corroborent ceux obtenus dans le Tableau 1 dans la mesure où les sources de chlorure les plus solubles dans le solvant de la réaction sont celles permettant la conversion la plus rapide.

Tableau 2 - Tests de solubilité des sources de chlorure utilisées dans le dichlorométhane

Entrée	Source de Chlorure	Solubilité dans le CH ₂ Cl ₂ ^a
1	NaCl	-
2	KCl	-
3	NH ₄ Cl	+
4	C ₁₆ H ₃₃ Me ₃ NCl	+++
5	BnEt ₃ NCl	+++

^a Solubilité qualitative, 50 mg de la source de chlorure dans 3 mL de CH₂Cl₂ : (-) insoluble, (+) peu soluble, (+++) très soluble

Les résultats précédents concernant la transformation du complexe allénylidène en complexe **12**. Nous nous sommes intéressés également au traitement de la réaction. Classiquement, les complexes indénylidènes peuvent être purifiés par filtration (canulation), cristallisation ou sur colonne de silice. Ici, profitant de la stabilité remarquable du catalyseur **12**, nous avons extrait simplement le chlorure et les autres impuretés en faisant une addition d'eau à la fin de la réaction puis, en séparant la phase organique de la phase aqueuse, nous avons recueilli le catalyseur **12** pur avec un excellent rendement de 90% à partir du complexe [RuCl₂(PCy₃)(p-cymène)]. La synthèse préalable du même catalyseur, à partir du précurseur [RuCl₂(PPh₃)₃] ne permettait d'atteindre qu'un rendement global de 47%.²¹

B. Synthèse de la seconde génération du catalyseur Anzhelika

A. Introduction et travaux préliminaires

L'accès à la seconde génération d'un catalyseur de métathèse permet un gain non négligeable en terme d'activité et de stabilité.^{14a,23} Le catalyseur **12** de première génération offrant déjà des qualités remarquables de stabilité à l'air et à l'humidité comme une bonne activité à haute température, introduire un ligand N-hétérocyclique permettrait d'obtenir un nouveau catalyseur robuste et tolérant un plus grand nombre de groupements fonctionnels pouvant, par exemple, être un bon candidat pour les réactions d'éthénolyse (Chapitre 1).

Dans un premier temps, au laboratoire, des sels d'imidazolidinium et des adduits de chloroforme de NHC ont été préparés d'après les protocoles décrits dans la littérature (Figure 7).²⁹

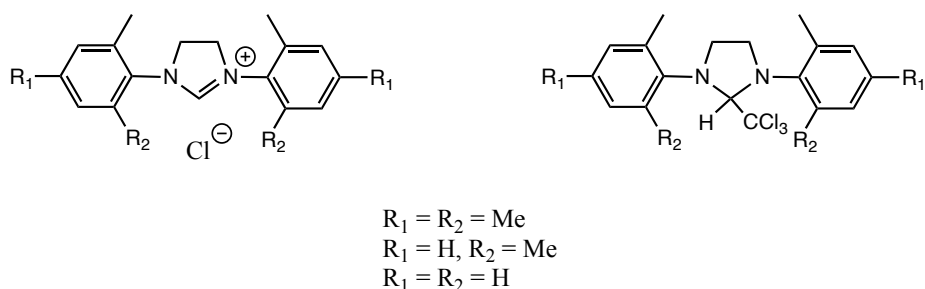


Figure 7 - Sels et adduits de chloroforme de NHC

Ensuite, ces sels de NHC et adduits de chloroforme de NHC ont été mis à réagir avec le catalyseur de première génération **12** et l'analogue portant un ligand triphénylphosphine, dans différentes conditions de solvants, température, bases, etc. Malheureusement, aucun NHC, du plus au moins encombré, n'a permis l'échange du ligand phosphine PCy_3 ou PPh_3 (Schéma 4).

²⁹ a) H. Türkmen, B. Cetinkaya, *J. Org. Chem.* **2006**, 691, 3749. b) L. Hintermann, *Beil. J. Org. Chem.* **2007**, 3, 22. c) L. Delaude, M. Szypa, A. Demonceau, A. F. Noels, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 749. d) G. A. Grasa, M. S. Viciu, J. Huang, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 7729

Chapitre 4 Nouvelle alternative de synthèse d'un complexe du ruthénium de première génération à ligand indénylidène chélatant et tentatives de synthèse de la seconde génération

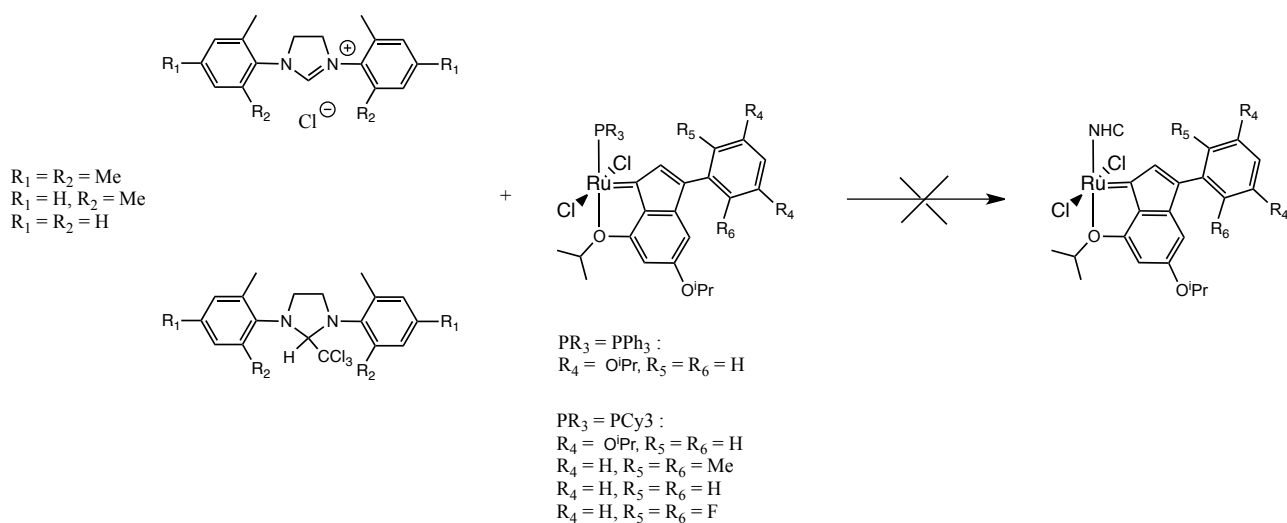


Schéma 4 - Tentatives de substitution de phosphines par des NHC

Nous supposons que l'encombrement stérique du ligand indénylidène est la cause de cette impossibilité de coordonner un ligand NHC de type SIMes (Figure 8).

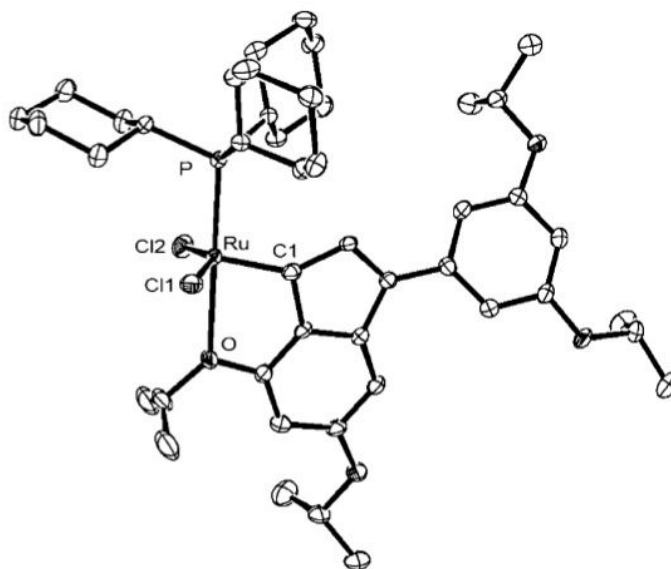


Figure 8 - Structure RX du catalyseur **12** (les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour plus de clarté)

Sur cette structure RX du catalyseur **12**, nous observons que plusieurs éléments peuvent représenter une gêne stérique pour l'introduction d'un NHC. Contrairement aux complexes indénylidènes ruthénium où le ligand indénylidène est pratiquement coplanaire avec le plan (Cl₁-Ru-Cl₂) (Figure 9a), les complexes à indénylidène chélatant présentent ce ligand dans un plan perpendiculaire au plan (Cl₁-Ru-Cl₂). Un des groupements isopropyles en *meta* du phényle de l'indénylidène pointe ostensiblement vers le haut et dans le volume où devrait se trouver les groupements aromatiques (mésityle) d'un carbène N-hétérocyclique.²⁴ La même remarque s'applique au carbone adjacent au Carbone C1 où l'hydrogène, non représenté, pointe lui aussi dans la région où, théoriquement, se trouve le NHC (Figure 9b).

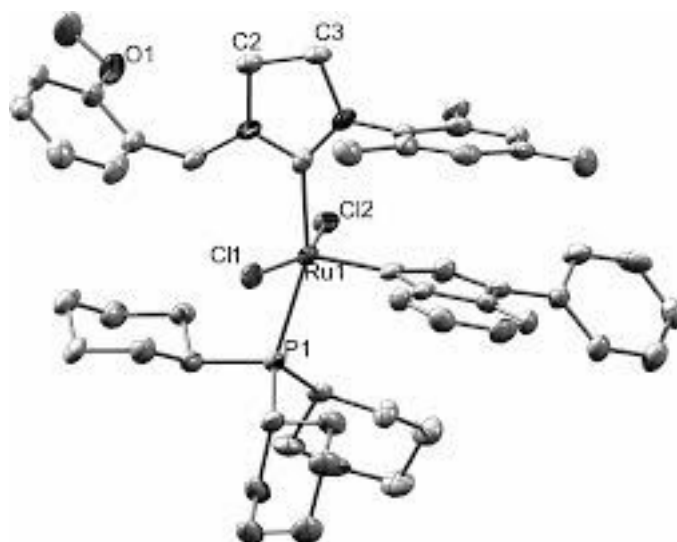


Figure 9a - Structure RX d'un complexe ruthénium-indénylidène de deuxième génération, le ligand indénylidène est pratiquement coplanaire avec le plan (Cl₁-Ru-Cl₂)

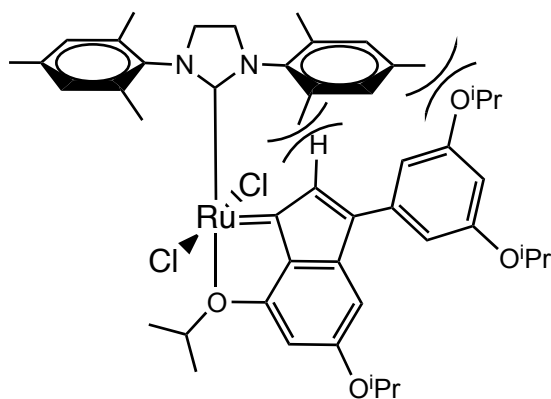


Figure 9b - Représentation des gènes stériques au sein d'un potentiel complexe **12** de seconde génération

2. Utilisation de carbènes *N,S* hétérocycliques

La première stratégie mise en place après les travaux préliminaires a été l'essai de NHC asymétriques moins encombrés en comparaison des carbènes de type imidazolidinium symétriques utilisés précédemment. Après l'étude de la littérature, les ligands de type CAAC³⁰ ainsi que l'utilisation de dérivés du thiazole³¹ comme *NSHC* (*N,S* hétérocyclique) nous sont apparus comme des solutions à tester. Cependant, la seconde génération du complexe **12** portant un ligand de type CAAC a déjà fait l'objet d'un brevet,^{24c} nous nous sommes donc intéressés à la synthèse de ligand *NSHC*. L'observation de la structure RX d'un complexe obtenu par Grubbs et Vougioukalakis³¹ montre de façon claire un volume conséquent laissé vacant par ce carbène asymétrique du côté non substitué du soufre (Figure 9).

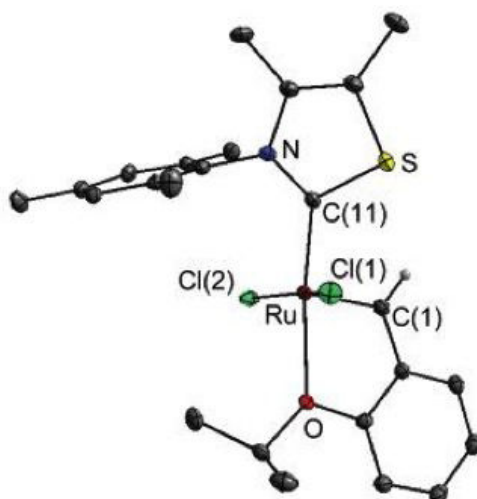


Figure 9 - Structure RX d'un complexe portant un carbène thiazol-2-ylidène

Grubbs et *al.* ont pu synthétiser, avec des rendements faibles (11-17%), ce type de carbène mais nous n'avons pas été en mesure de reproduire cette même synthèse. Nous avons donc décidé d'utiliser des sels de benzothiazolium *N*-substitués par un groupement benzyle, que nous avons pu

³⁰ a) V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705. b) G. Bertrand, V. Lavallo, Y. Canac, WO **2006**/138166

³¹ G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2234

Chapitre 4 Nouvelle alternative de synthèse d'un complexe du ruthénium de première génération à ligand indénylidène chélatant et tentatives de synthèse de la seconde génération

synthétiser et purifier simplement par alkylation du benzothiazole avec un halogénure de benzyle, à différentes températures selon l'halogénure de benzyle utilisé, suivie d'une filtration sur fritté (Schéma 5).

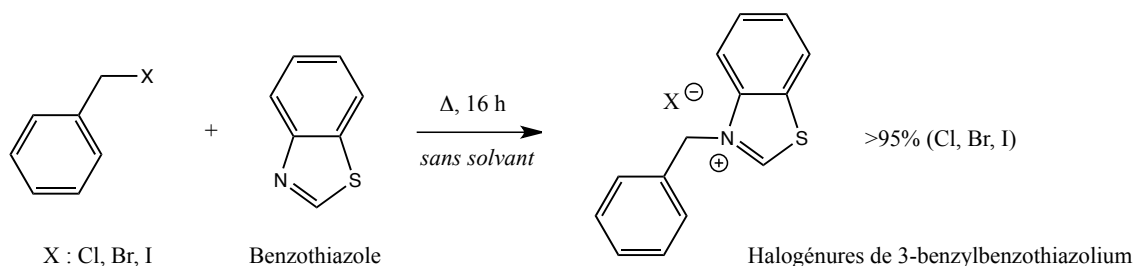


Schéma 5 - Synthèse d'halogénures de 3-benzylbenzothiazolium

Ensuite, nous avons fait réagir les différents sels de benzothiazolium avec le complexe **12**. Malheureusement, les différentes conditions de solvants (CH_2Cl_2 , THF, Toluène), températures (0 °C, température ambiante, 40 °C, 70 °C, au reflux du CH_2Cl_2 et du THF), bases (*n*BuLi, ^tBuLi, KHMDS) comme l'utilisation et la synthèse de carbènes masqués (Ag_2O , Ag_2CO_3) n'ont pas permis de caractériser ou d'isoler un complexe de seconde génération (Schéma 6).

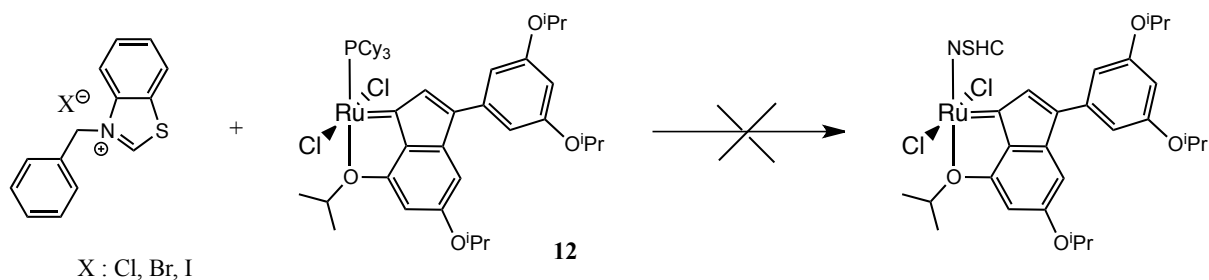


Schéma 6 - Tentatives de substitution de la phosphine du catalyseur **12** par un NSHC

Les travaux de Hoveyda et *al.*,³² montrent que les complexes chélatants de première génération possède une stabilité qui rend difficile la substitution du ligand phosphine par le ligand NHC SIMes

³² S. B. Graber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 122, 8168

(Schéma 7). Pour synthétiser le complexe **4**, il est préférable de partir du complexe **2** de seconde génération et changer le carbène styène par le carbène isopropoxystyrène.

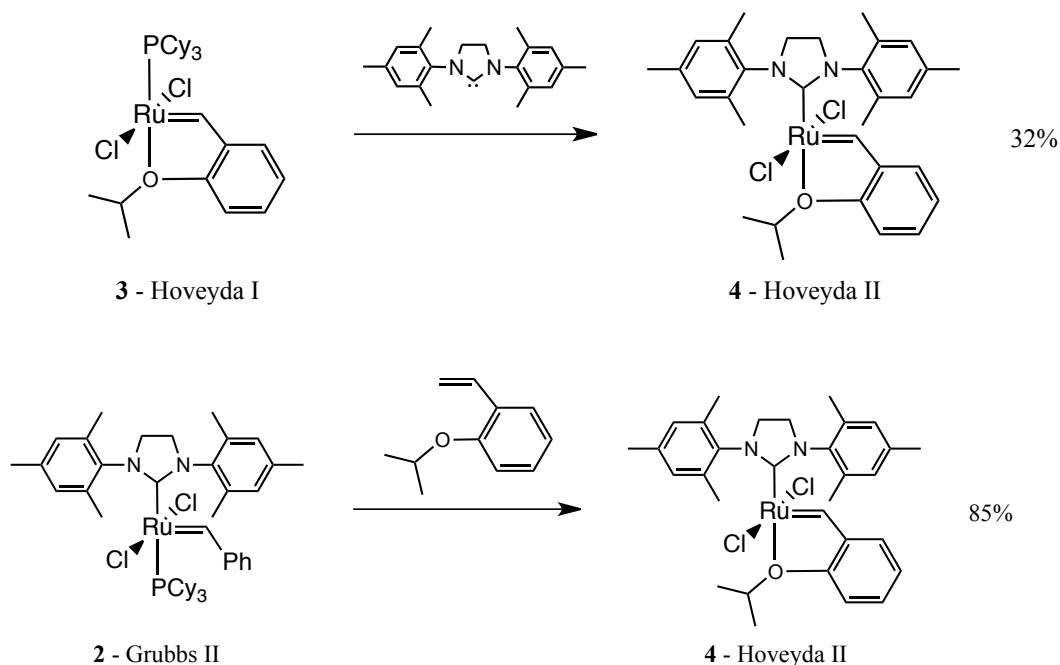


Schéma 7 - Stratégies de synthèse du catalyseur Hoveyda II - **4**

3. Utilisation de précurseur contenant un carbène *N*-hétérocyclique

La stabilité du complexe **12** (Schéma 7) combinée à l'encombrement stérique font qu'il serait préférable d'introduire le ligand NHC avant la formation du chélate. Dans cet optique, nous avons synthétisé 2 précurseurs, un complexe cationique **124** et un complexe neutre **125** (Schéma 8).

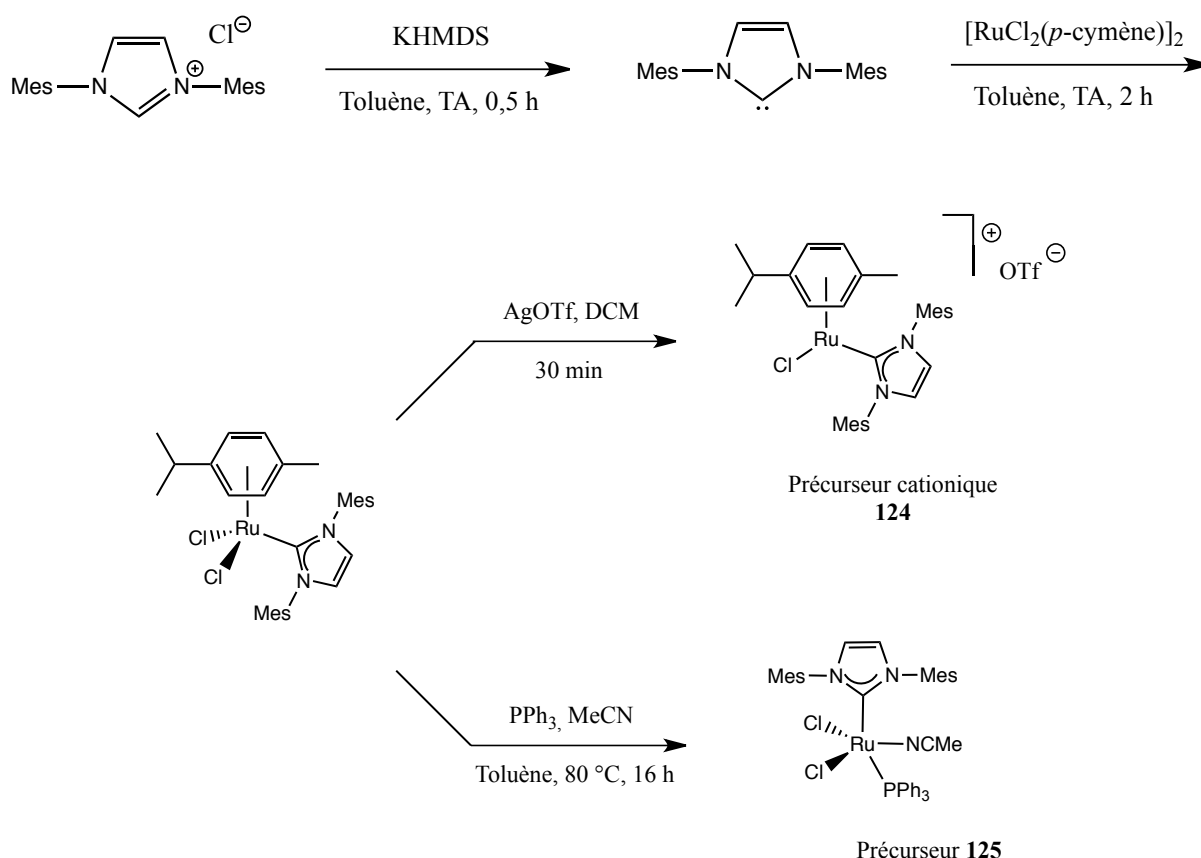


Schéma 8 - Différents précurseurs contenant un carbène *N*-hétérocyclique

Malheureusement, aucune des stratégies mises en place n'a pu fournir la formation d'un quelconque catalyseur de seconde génération attendu (Schéma 9). En règle générale, les spectres RMN ^1H des bruts réactionnels montrent un mélange indiscernable d'une multitude d'espèces chimiques et, les techniques de purification utilisées n'ont jamais permis d'isoler ou de caractériser un complexe pouvant susciter un intérêt pour la suite de la recherche.

Chapitre 4 Nouvelle alternative de synthèse d'un complexe du ruthénium de première génération à ligand indénylidène chélatant et tentatives de synthèse de la seconde génération

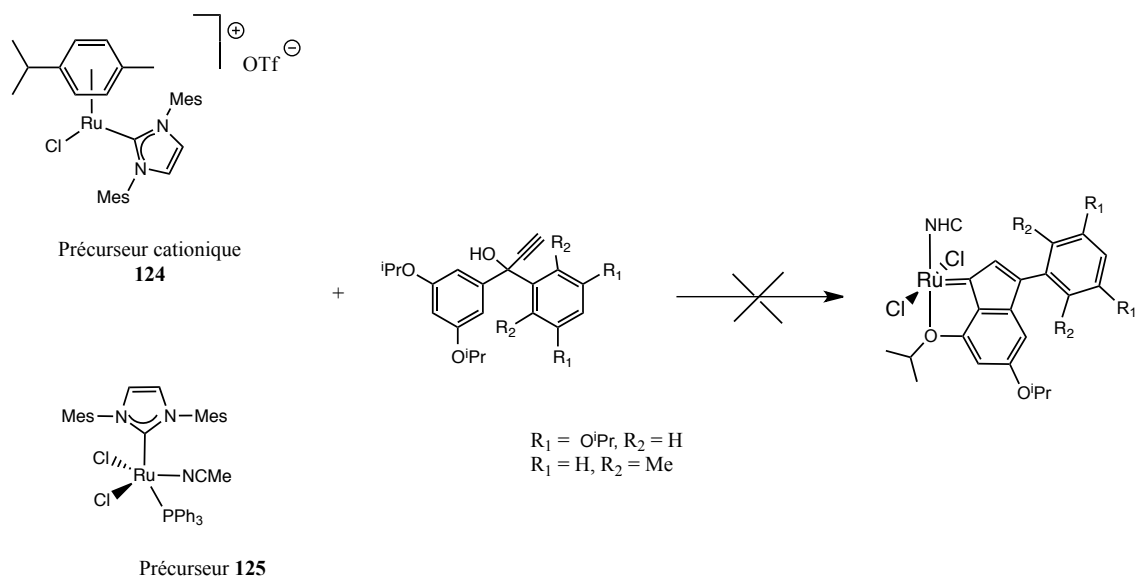


Schéma 9 - Tentatives de formation du catalyseur Anzhelika de seconde génération

III. Conclusion

Nous avons pu former le catalyseur Anzhelika **12**, avec un excellent rendement, en utilisant une nouvelle stratégie de synthèse mettant en jeu un précurseur cationique développé auparavant au laboratoire. La formation et la purification de l'indénylidène ne requiert que la réaction entre le complexe précurseur $[\text{RuCl}(\text{PCy}_3)\text{p-cymène}]^+ [\text{OTf}]^-$ et l'alcool propargylique **117**, en présence d'une source de chlorure. Un simple traitement à l'eau afin d'extraire les résidus et impuretés de la réaction, suivi d'une séparation de la phase organique permet d'isoler le catalyseur avec de bons rendements.

En revanche, nos efforts pour accéder à la seconde génération du catalyseur **12** malgré les différentes stratégies mises en place comme l'utilisation de NHC peu encombrés, de *N*SHC asymétriques ou bien encore l'introduction préalable d'un carbène *N*-hétérocyclique dans le précurseur sont restés infructueux. Il semble que les gênes stériques inhérentes à la structure indénylidène bidentate du complexe de première génération ne permettent pas la synthèse de la seconde génération correspondante.

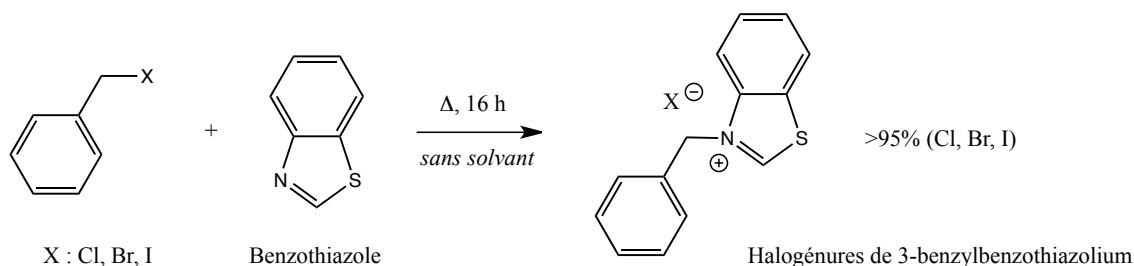
IV. Partie Expérimentale

A. Général

L'ensemble des réactions dans ce chapitre ont été effectuées sous atmosphère inerte en utilisant des tubes de Schlenk et une rampe à vide reliée à une pompe à vide et une bouteille d'argon. Les solvants utilisés ont été soit distillés (première moitié de la thèse) soit séchés par un système SPS-800 MBRAUN (SPS - Solvent Purification System) et stockés sous argon. Les différents réactifs utilisés ont été synthétisés au laboratoire ou achetés auprès de Sigma-Aldrich et Alfa Aesar. Les spectres RMN ont été enregistrés sur 2 spectromètres différents, Bruker AM 300 WB (300 MHz ^1H , 133 MHz ^{13}C) et Bruker GPX 400 (400 MHz ^1H , 175 MHz ^{13}C). Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en partie par million (ppm) par rapport au chloroforme (7,26 ppm ^1H , 77,2 ppm ^{13}C) ou au dichlorométhane (5,32 ppm ^1H , 53,84 ppm ^{13}C). Les constantes de couplage sont exprimées en Hertz. Les abréviations utilisées pour les assignations en RMN ^1H sont les suivantes : singulet (s), doublet (d), triplet (t), quadruplet (q), quintuplet (p), sextuplet (sex), septuplet (sept), signal large (bs), doublet de doublet (dd), doublet de triplet (dt) et multiplet (m). Tous les réactifs ont été pesés et manipulés à l'air ambiant puis remis sous atmosphère inerte (argon) à température ambiante ou au réfrigérateur.

B. Synthèse de ligands

Procédure pour la synthèse d'halogénures de 3-benzothiazolium (exemple $\text{X}=\text{Br}$)



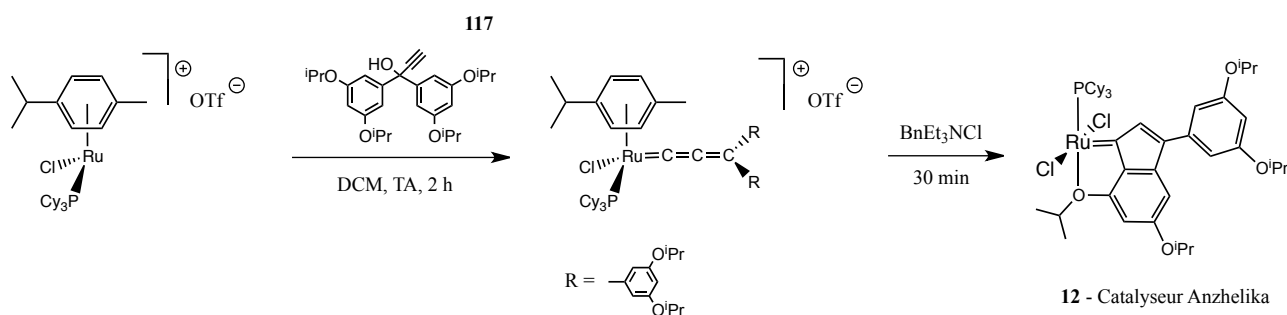
Un tube de Schlenk, préalablement séché sous vide, est placé sous atmosphère inerte. 0,5 mL de benzothiazole (0,62 g - 4,58 mmol) et 1,09 mL de chlorure de benzyle (1,16 g - 2 eq., 9,17 mmol) sont introduits dans le tube de Schlenk qui est placé dans un bain d'huile chauffé à 70 °C et mis sous agitation. Après 16 heures de réaction, un précipité blanc s'est formé, le mélange réactionnel est alors filtré sur fritté pour obtenir un chlorure de 3-benzylbenzothiazolium avec un rendement de 97%.

RMN du chlorure de 3-benzylbenzothiazolium

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 6.48 (s, 2 H, CH_2Ar), 7.35-7.41 (m, 3 H, CH_{Ar}), 7.56-7,58 (m, 2 H, CH_{Ar}), 7.74-7.81 (m, 2 H, CH_{Ar}), 8.04-8.06 (m, 1 H, CH_{Ar}), 8.24-8.27 (m, 1 H, CH_{Ar}), 13.12 (s, 1 H, $\text{N}=\text{CH}-\text{S}$).

C. Synthèse de complexes organométalliques

Procédure pour la nouvelle stratégie de synthèse du complexe 12



Dans un tube de Schlenk, préalablement séché sous vide et placé sous atmosphère inerte, est introduit 0,6 g de $[\text{RuCl}(\text{PCy}_3)_3\text{p-cymène}]^+ [\text{OTf}]^-$ (0,857 mmol). 20 mL de dichlorométhane distillé et 0,42 g de l'alcool propargylique **117** (1,1 eq., 0,942 mmol) sont ensuite ajoutés et le mélange réactionnel est mis sous agitation. Après 2 heures, la couleur de la solution est passée du «rouge

Chapitre 4 Nouvelle alternative de synthèse d'un complexe du ruthénium de première génération à ligand indénylidène chélatant et tentatives de synthèse de la seconde génération

brique» au «violet», indiquant la formation du complexe $[\text{RuCl}(\text{PCy}_3)(\text{p-cymène})(=\text{C}=\text{C}=\text{CAr}_2)]^+ [\text{OTf}]^-$. 293 mg de chlorure de benzyltriéthylammonium (1,5 eq., 1,28 mmol) sont alors additionnés à la réaction qui est agitée pendant 30 minutes, la couleur passe alors du «violet» au «brun». On lave ensuite le mélange réactionnel à l'eau (3 x 15 mL) et la phase organique est alors évaporée sous vide pour donner le complexe **12** avec un rendement de 90%.

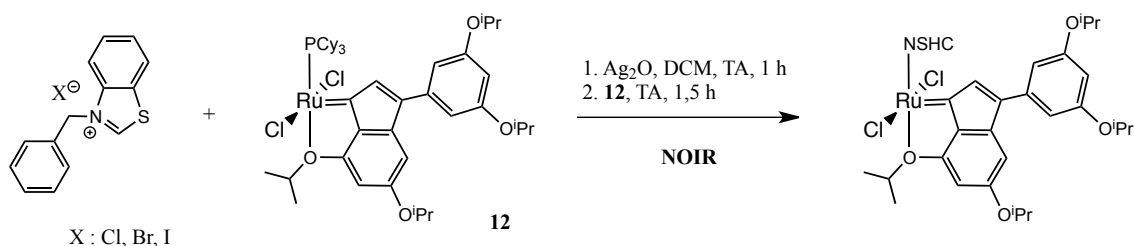
RMN **12**

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 1.36 (d, 6 H, $J = 6$ Hz, $2 \times \text{CHCH}_3$), 1.41 (d, 12 H, $J = 6$ Hz, $4 \times \text{CHCH}_3$), 1.76 (d, 6 H, $J = 6$ Hz, $2 \times \text{CHCH}_3$), 2.38-1.29 (m, 33 H, $3 \times \text{Cy}$), 4.61-4.54 (sept, 3 H, $J = 6$ Hz, $3 \times \text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 5.05-5.02 (sept, 1 H, $J = 6$ Hz, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 6.46 (s, 1 H), 6.63 (s, 1 H), 6.71 (s, 1 H), 6.89-6.85 (m, 3 H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 22.1, 22.1, 22.5, 25.7, 26.3, 27.9, 30.7, 68.1, 70.2, 70.9, 74.0, 99.6, 101.9, 104.4, 106.2, 129.0, 136.0, 136.2, 137.5, 141.1, 152.0, 159.8, 160.8, 258.8

^{31}P NMR δ (ppm) : 68,15 (s, PCy_3)

Procédure pour la synthèse d'un complexe NSHC

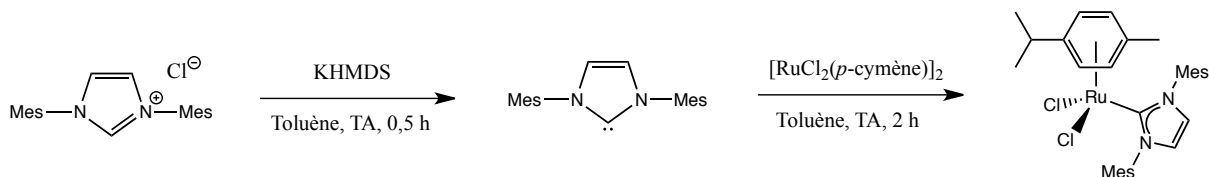


Dans un tube de Schlenk, préalablement séché sous vide et placé sous atmosphère inerte dans le noir, sont introduits 33 mg de chlorure de 3-benzylbenzothiazolium (0,127 mmol), 15 mg d'oxyde d'argent (0,5 eq., 0,063 mmol) dans 5 mL de dichlorométhane distillé. La réaction est agitée

Chapitre 4 Nouvelle alternative de synthèse d'un complexe du ruthénium de première génération à ligand indénylidène chélatant et tentatives de synthèse de la seconde génération

pendant 1 heure à température ambiante puis l'on ajoute 100 mg de complexe **12** (0,9 eq., 0,114 mmol). le mélange réactionnel est alors agité pendant 1 heure 30 minutes supplémentaire puis le solvant est évaporé sous pression réduite et le brut réactionnel est alors purifié par chromatographie sur une colonne de silice, éluant éther diéthylique / pentane (15:85) pour donner après évaporation de l'éluant, le complexe NSHC (théorique car complexe non observé).

Procédure pour la synthèse du complexe [Ru(Cl₂)(*p*-cymène)(IMes)]



Dans un tube de Schlenk, préalablement séché sous vide et placé sous atmosphère inerte, sont introduits 1,21 g de IMesHCl (3,56 mmol), 1,77 g de KHMDS (2,5 eq., 8,9 mmol) et 25 mL de toluène distillé. Le mélange réactionnel est alors agité pendant 30 minutes à température ambiante. Lorsque le IMesHCl est complètement dissous dans le toluène, la solution est canulée dans un second tube de Schlenk, préalablement séché sous vide et placé sous atmosphère inerte, où ont été introduits 1,06 g de [Ru(Cl₂)(*p*-cymène)]₂ (0,5 eq., 1,78 mmol) et 25 mL de toluène distillé. Après 2 heures d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé sous vide et le solide marron obtenu est lavé avec de l'éther diéthylique (2 x 10 mL) et du pentane (3 x 20 mL) pour donner un complexe marron avec un rendement de 78%.

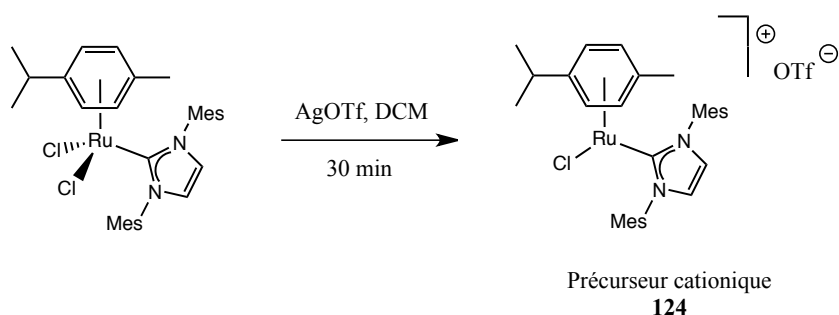
RMN [Ru(Cl₂)(*p*-cymène)(IMes)]

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 1.11 (d, 6 H, ³J_{HH} = 6.95 Hz, CH(CH₃)₂), 1.82 (s, 3 H, CH₃), 2.26 (s, 12 H, Mes-2,6-CH₃), 2.37 (s, 6 H, Mes-4-CH₃), 2.56 [m, 1 H, CH(CH₃)₂], 4.66 (d, 2 H, ³J_{HH} = 5.86 Hz, C₆H₄), 5.07 (d, 2 H, ³J_{HH} = 5.86 Hz, C₆H₄), 6.93 (s, 2 H, NCHCHN), 6.97 (s, 4 H, Mes-3-CH).

Chapitre 4 Nouvelle alternative de synthèse d'un complexe du ruthénium de première génération à ligand indénylidène chélatant et tentatives de synthèse de la seconde génération

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 18.5, 19.5, 21.6, 22.9 ($\underline{\text{CH}_3}$), 30.6, 86.1, 86.2 ($\underline{\text{CH}}$), 96.2, 103.3 ($\underline{\text{Cq}}$), 125.6, 129.1 ($\underline{\text{CH}}$), 136.6, 139.1, 139.2, 172.2 ($\underline{\text{Cq}}$).

Procédure pour la synthèse du précurseur cationique 124



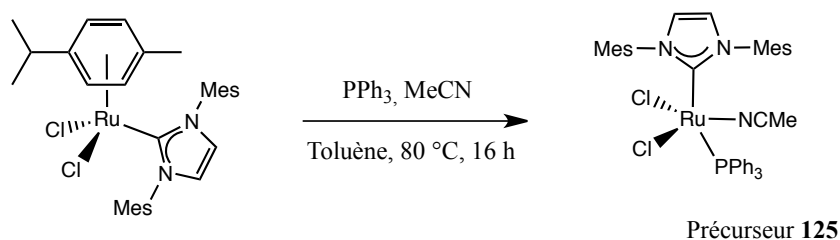
Dans un tube de Schlenk, préalablement séché sous vide et placé sous atmosphère inerte, sont introduits 100 mg de $[\text{Ru}(\text{Cl}_2)(p\text{-cymène})(\text{IMes})]$ (0,163 mmol), 44 mg de triflate d'argent (1 eq., 0,163 mmol) et 3 mL de dichlorométhane distillé. Après 30 minutes d'agitation à température ambiante, le chlorure d'argent formé est filtré sur célite. Le filtrat est concentré à sec sous vide puis le solide obtenu est lavé avec de l'éther diéthylique (2 x 5 mL) pour donner un solide bleu nuit avec un rendement de 81%.

RMN 124

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 1.07-1.08 (d, 6 H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$), 1.79 (s, 3 H, $\underline{\text{CH}_3}$), 2.23 (s, 12 H, Mes-2,6- $\underline{\text{CH}_3}$), 2.34 (s, 6 H, Mes-4- $\underline{\text{CH}_3}$), 4.62 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 4.35$ Hz, $\text{C}_6\underline{\text{H}_4}$), 5.03 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 4.35$ Hz, $\text{C}_6\underline{\text{H}_4}$), 6.90 (s, 2 H, $\text{NCH}\underline{\text{CHN}}$), 6.94 (s, 4 H, Mes-3- $\underline{\text{CH}}$).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 18.5, 19.5, 21.6, 22.9 ($\underline{\text{CH}_3}$); 30.6, 86.1, 86.2 ($\underline{\text{CH}}$); 96.2, 103.3 ($\underline{\text{Cq}}$); 125.6, 129.1 ($\underline{\text{CH}}$); 136.6, 139.1, 139.2, 172.2 ($\underline{\text{Cq}}$).

Procédure pour la synthèse du précurseur 125



Dans un tube de Schlenk, préalablement séché sous vide et placé sous atmosphère inerte, sont introduits 100 mg de $[\text{Ru}(\text{Cl}_2)(p\text{-cymène})(\text{IMes})]$ (0,163 mmol), 43 mg de triphénylphosphine (1eq., 0,163 mmol), 7 mg d'acétonitrile et 10 mL de toluène distillé. Après agitation pendant 16 heures à 80 °C, un précipité de couleur beige s'est formé qui est filtré sur fritté et lavé avec du pentane (3 x 10 mL) pour donner un complexe beige avec une rendement de 73%.

RMN 125

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 1.36 (s, 3 H, CH_3CN), 2.21 (s, 12 H, Mes-2,6- CH_3), 2.39 (s, 6 H, Mes-4- CH_3), 7.10-8.01 (m, 21 H, PPh_3 + NCHCHN + Mes-3- CH).

^{31}P NMR δ (ppm) : 26.78 (s, PPh_3).

Conclusion Générale

Au cours de cette thèse, nous avons développé la valorisation, par métathèse croisée, de dérivés d'acides gras. Une attention particulière a été dédiée à la pureté de ces dérivés d'acides gras issus de la biomasse ainsi qu'à la synthèse de nouveaux catalyseurs pour des réactions de métathèse toujours plus efficaces.

Les réactions de métathèse croisée pour la production d'additifs pour le kérosène et de monomères pour l'industrie des polymères, à partir de ressources renouvelables issues de la biomasse, ont été étudiées. À la suite des travaux initiés au sein du laboratoire, la transformation de dérivés d'acides gras pour la production de nitriles dits « courts » et de monomères a été investiguée et étendue. L'utilisation d'oléfines activées et non activées comme partenaires de métathèse croisée a permis de développer un éventail de réactions répondant à ce cahier des charges.

Plusieurs réactions de métathèse croisée entre des dérivés gras et l'acrylonitrile ont été effectuées (Schéma 1). Ces réactions requièrent une faible concentration [0,05 M] du substrat pour conduire à de hautes conversions. L'effet inhibiteur de l'acrylonitrile couplé à la rapide décomposition des catalyseurs dans les conditions de réaction utilisées nous a amenés à utiliser la technique d'addition lente du catalyseur et parfois de l'acrylonitrile pour atteindre de hautes productivités (TONs).

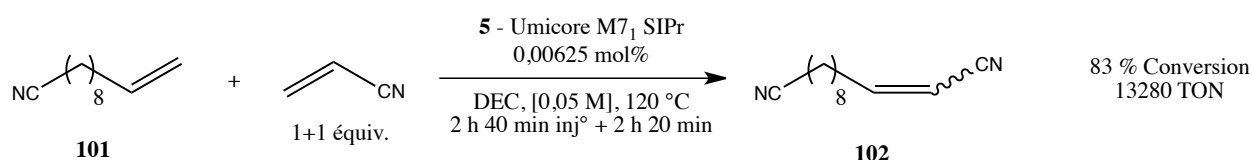


Schéma 1 - Exemple de réaction de métathèse croisée avec de l'acrylonitrile

D'autres réactions de métathèse croisée entre des dérivés gras et l'acrylate de méthyle ont été étudiées. Ces réactions ont été appliquées, dans le cadre de ces travaux de thèse, à la métathèse d'oléfines internes (Schéma 2).

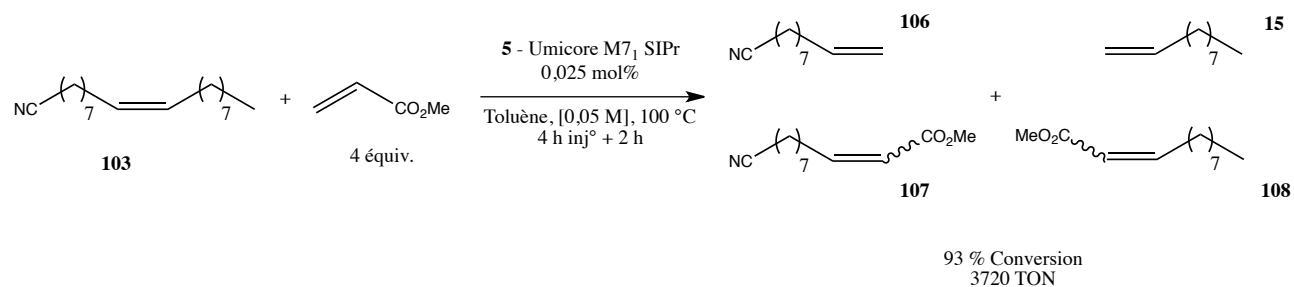


Schéma 2 - Exemple de réaction de métathèse croisée avec de l'acrylate de méthyle

Les réactions de clivage d'oléfines internes par des oléfines courtes non fonctionnalisées, décrites dans le Chapitre 1, ont inspiré les réactions d'éthénolyse et d'alcénolyse de l'oléonitrile pour la synthèse de nitriles courts (Schéma 3). L'éthylène ainsi que le 2-méthyl-2-butène se sont particulièrement distingués dans ce champ de recherche mais les productivités obtenues restent modestes.

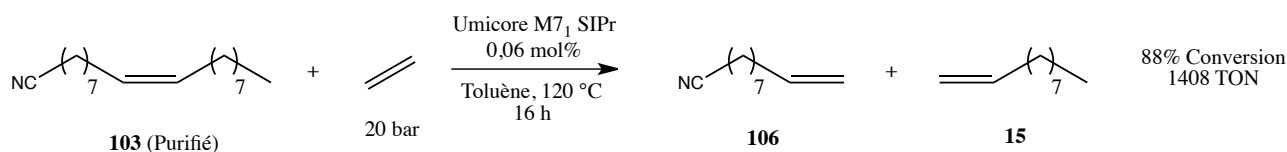
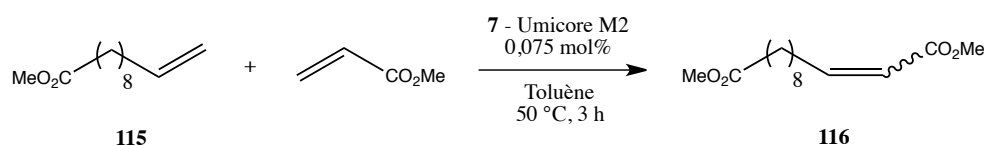


Schéma 3 - Clivage de l'oléonitrile par métathèse croisée avec de l'éthylène

Les ressources renouvelables issues de la biomasse sont susceptibles de contenir des impuretés et des poisons pouvant affecter la conversion des réactions de catalyse. Plus particulièrement, nous soupçonnons les composés hydroperoxydes, issus de l'oxydation des dérivés d'acides gras, de neutraliser ou d'empoisonner les catalyseurs de métathèse. Nous avons donc testé différentes méthodes de purification de la matière première renouvelable et nous avons mis en évidence que le meilleur traitement permettant une réduction significative de la concentration en peroxyde était le chauffage à 200 °C pendant 16 heures, sous atmosphère inerte (Schéma 4).



Traitement	[Peroxyde] en meq/kg	Conversion	TON
Sans purification	49	56%	750
200 °C, Ar, 16 h	2	95%	1270

Schéma 4 - Influence du traitement de purification thermique sur une réaction de métathèse

Enfin, pour des réactions de métathèse des oléfines toujours plus efficaces, nous nous sommes intéressés à la synthèse d'un catalyseur indénylidène chélatant de seconde génération dérivé d'un catalyseur de première génération développé au laboratoire. Les diverses stratégies mises en place n'ont pas rencontré le succès escompté.

Résumé

Dans un monde où la fin du pétrole est prévisible, l'utilisation de ressources renouvelables, issues de la biomasse, pour la production de bio-carburants et de matières premières pour l'industrie chimique est un domaine de recherche intense.

La transformation de dérivés d'acides gras a pu être réalisée par des réactions de métathèse croisée, catalysées au ruthénium. La synthèse de nitriles dits «courts» comme additifs pour le kérosène ainsi que de monomères pour l'industrie des polymères a été développée.

La purification des ressources renouvelables a été étudiée. Un traitement thermique, simple à mettre en oeuvre, a montré son efficacité pour la réalisation de réactions de métathèse toujours plus efficaces.

Enfin, pour des réactions de catalyse toujours plus efficaces, la synthèse de nouveaux complexes de ruthénium à ligand indénylidène chélatant de seconde génération a été entreprise.